#### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



## A STATE OF THE CONTRACT HE STATE OF THE STAT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/00773 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7: C08J 5/22

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05826

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. Mai 2001 (21.05.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

DE

(30) Augaben zur Priorität:

100 24 575.7 19. Mai 2000 (19.05.2000) 100 54 233.6 2. November 2000 (02.11.2000)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTI-TUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (mar für US): KERRES, Jochen

[DE/DE]; Böblinger Str. 72, 70199 Smitgart (DE).

[DE/DE]; Asternweg 11, 73760 Ostfildern (DE). ZHANG. Wei [CN/DE]; 70569 Smitgart (DE). TANG, Chy-Ming [DE/DE]; Hölderlinstrasse 11, 69469 Weinheim (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FL, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT. LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL PT, RO, RU, SD, SE, SG, SL, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR. NE. SN. TD. TG).

#### Veröffentlicht:

ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULPHINATE ALKYLATION
- (54) Bezeichnung: KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG
- (57) Abstract: The invention relates to a covalently cross-linked polymer or polymer membrane consisting of one or more polymers, which can bear the following functional groups (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR2; R=alkyl, hydroxyalkyl, aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, or other metal cations or ammonium ions); a) precursors of cation exchange groups: SO<sub>2</sub>M and/or POM<sub>2</sub> and/or COM b) sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me and which can be covalently cross-linked using the following organic compounds: a) di, tri or oligofunctional haloalkanes or haloaromatics, which have been reacted with sulphinate groups SO2Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane (Y=cross-linking bridges, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-; -arylene-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-arylene-; CH<sub>2</sub>arylene-CH<sub>2</sub>-, x=3-12): polymer-SO<sub>2</sub>Y-SO<sub>2</sub>-polymer and/or b) compounds containing the following groups: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NHR, one side of which (Hal-) has been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>ME and the other side (-NHR) with SO2M groups, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymerin the polymer blendin the polymer membrane: polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-polymer and/or c) compounds containing the following groups: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)-NHR, which have been reacted with sulphinate groups SO2Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymerfin the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO<sub>2</sub>-NR-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-polymer.

(57) Zusammenfassung: Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M≈Hal (F. Cl, Br, I), OR, NR₂; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen); a) Vorstufen von Kationenaustauschergruppen; SO2M und/oder POM2 und/oder COM; b) Sulfinatgruppen SO2Me und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können: a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO2Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymerfim Polymerblendfin der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-; -Arylen-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Arylen-; CH<sub>2</sub>Arylen-CH2-, x=3-12): Polymer-SO2Y-SO2-Polymer und/oder b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH2)2-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO2Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO<sub>2</sub>M-Gruppen, wodurch im Polymerfim Polymerblendfin der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder c) Verbindungen, die folgenden Gruppen enthalten: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>)-NHR, die mit SO2Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-NR-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer.

### WO 02/00773 A2

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

# KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

#### BESCHREIBUNG

#### Stand der Technik

Der Autor dieser Patentanmeldung hat ein neues Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Ionomermembranen entwickelt, das beruht auf einer Alkylierungsreaktion von Sulfinatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Polymer(blend)membranen (J. Kerres, W. Cui, W. Schnurnberger: "Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten", Deutsches Patent 196 22 337.7 (Anmeldung vom 4. 6. 1996), Deutsches Patentamt (1997) "Reticulation de Materiaux Thermoplastiques Industriels Modifies", Französisches Patent F 97 06706 vom 30.05.1997). Vorteil des kovalenten Netzwerks ist seine Hydrolysebeständigkeit auch bei höheren Temperaturen. Nachteil der in der obigen Erfindung beschriebenen ionenleitfähigen, kovalent vernetzten Polymere und Polymerblends ist es, daß bei der Alkylierung der Sulfinatgruppen während der Membranbildung ein hydrophobes Netzwerk entsteht, das mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente, beispielsweise einem sulfonierten Polymer Polymer-SO<sub>3</sub>Me z. T. unverträglich ist, so daß eine inhomogene Polymer(blend)morphologie generiert wird, die die mechanische Stabilität herabsetzt (Versprödung bei Austrocknung!) und die auch eine vollständige Vernetzung wegen partieller Entmischung von Sulfinatphase und Sulfonatphase verhindert

#### Beschreibung

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, bei denen die kovalent vernetzte Polymer(blend)komponente mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente gut verträglich ist.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Membranen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Hierbei wird eine Polymerlösung hergestellt, welche Polymere enthält, die folgende funktionelle Gruppen enthalten:

- Sulfinatgruppen -SO<sub>2</sub>Me
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschergruppen Außerdem wird der Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein α,ω-Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer NHR-

(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässtigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Kationenaustauschergruppierungen zu Kationenaustauschergruppen hydrolysiert.

In Abb. 1 ist die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- -SO<sub>2</sub>M und/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
  - a) Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer gegebenenfalls:
  - b) Polymer-SO<sub>2</sub>-Y'-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer
  - c) Polymer-SO<sub>2</sub>-NR-Y"-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer

Nach der Hydrolyse:

- SO<sub>3</sub>M-, -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>-, -COOM-Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Kationenaustauscherpolymeren wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

.Anwendungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung durch zwei Beispiele näher erläutert werden. Die Massen/Volumina der eingesetzten Komponenten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

## 1. Vorschrift zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω-Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

### 2. Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Tab. 1: Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Membran	NMP	PSU-SO <sub>2</sub> Cl	PSU-SO <sub>2</sub> Li	Vernetzer	IEC	Quellung	R <sub>sp</sub> H+
•	: [g] .	[g]	(g)	[ml]	[meq/g]	[%]	[Ωcm]
wz10	10	1	1.	0,3	. 0,2	19,3	337,6
WE13	10	. 1	0,4	0,12	0,85	18,3	15,2
wz14	10	.1.	0,3	0,09	0,56	8,6	62,6
wz15	. 10	1	0,2	0,06	0,7	13	36,14
wz16	. 10	1*	1*	0,3	0,75	.11,7	31,6

<sup>\* 2</sup> SO<sub>2</sub>Cl-Gruppen pro PSU-Wiederholungseinheit

WO 02/00773 PCT/EP01/05826

### Teil 2 der Anmeldung:

## KOVALENT VERNETZTE KOMPOSITMEMBRANEN

#### STAND DER TECHNIK

Die der vorliegenden Zusatzanmeldung zugrunde liegende Erfindung betrifft eine Weiterbildung bzw. Alternative zur deutschen Patentstammanmeldung DE10024575.7 (Kovalent vernetzte Polymere und Polymermembranen via Sulfinatalkylierung).

Auf den Inhalt dieser früheren deutschen Anmeldung DE 10024575.7 wird hiermit ausdrücklich bezug genommen.

Den Produkten bzw. Verfahren nach dieser vorerwähnten Stammanmeldung haften jedoch folgende Nachteile an:

Membranen, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, benötigen für den Betrieb in der Wasserstoffbrennstoffzelle immer noch befeuchtete Gase. Befeuchtet man die Gase nicht, trocknet die Membran aus und die Protonenleitfähigkeit nimmt sehr stark ab.

Zur Lösung dieses Problems wird bei der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen, insbesondere in ein kovalentes Netzwerk nach der Stammanmeldung funktionalisierte und nicht funktionalisierte Gerüst- und Schichtsilikate hinzuzugeben.

In der Stammanmeldung ist lediglich beschrieben, daß Polymere in das kovalente Netzwerk eingebaut werden. Bei der Verwendung von funktionalisierten Schichtund/oder Gerüstsilikaten wurde überraschend festgestellt, daß die an das Schichtund/oder Gerüstsilikat gebundenen niedermolekulare funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, während des Einsatzes der Membran, besonders im Anwendungsfall der Wasserstoffbrennstoffzelle, nicht oder nur mäßig ausgetragen werden. Dies ermöglicht eine Erhöhung der Konzentration an ionenleitenden Gruppen innerhalb des kovalenten Netzwerkes, ohne daß dabei wie sonst üblich sich die mechanischen Eigenschaften der Membran sehr stark verschlechtern (Versprödung oder starke Quellung). Es ist im Extremfall sogar dadurch möglich auf den Einsatz von eingeschlossenen ionenleitenden Polymeren im kovalenten Netzwerk vollständig zu verzichten. Die Ionenleitung findet dann ausschließlich über die funktionellen Gruppen tragenden Silikate statt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde somit das Problem der Austrocknung der Membranen und der beschränkten Anzahl der ionenleitenden Gruppen innerhalb der Membran zu einem nicht unerheblichen Teil entschärft.

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, die auch im Betrieb mit nicht oder nur gering befeuchteten Gasen eine Protonenleitfähigkeit besitzen. Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe niedermolekulare funktionalisierte Verbindungen so in das kovalente Netzwerk, gekopppelt an ein Silikat, einzufügen, daß sie über einen technisch anwendbaren Zeitraum in der Membran verbleiben.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

## Erfindungsbeschreibung:

Der nachfolgende Text nimmt ausdrücklich bezug auf die Stammanmeldung DE10024575.7:

Es wird eine Mischung in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen, hergestellt, welche Polymere und funktionalisierte Gerüst- und/oder Schichtsilikate und gegebenfalls niedermolekulare Verbindungen enthält.

Die Mischung enthält-Polymere und folgende funktionelle Gruppen:

- Sulfinatgruppen SO2Me (Me= ein oder mehrwertiges Metallkation).
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschergruppen ;

Außerdem wird der Mischung, vorzugsweise Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein α,ω-Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer NHR-(CH2)χ-NHR zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Ionenaustauschergruppierungen zu Ionenaustauschergruppen hydrolysiert bzw. oxidiert.

In Abb. 1 ist beispielhaft die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren, mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- SO<sub>2</sub>M und/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>;
   R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
  - a) Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer gegebenenfalls:
  - b) Polymer-SO2-Y'-NR-SO2-Polymer
  - c) Polymer-SO2-NR-Y"-NR-SO2-Polymer

#### Nach der Hydrolyse:

- SO<sub>3</sub>M-, -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>-, -COOM-Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Ionenaustauscherpolymeren, besonders Kationenaustauscherpolymeren, in Anwesenheit von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalem vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Durch den Einbau von funktionalisierten Gerüst- und/oder Schichtsilikaten in das kovalente Netzwerk während der Membranbildung wird die Wasserhaltefähigkeit der Membran erhöht. Die funktionellen Gruppen, die aus der Oberfläche des funktionalisierten Gerüst- oder Schichtsilikates herausragen verändern zudem die Eigenschaften der Membran entsprechend ihrer Funktionalität.

## Beschreibung des anorgischen Füllstoffes:

Ist der anorganische aktive Füllstoff ein Schichtsilikat, so ist er auf der Basis von Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Talkum, Fluorhectorit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit, Fluor enthaltende synthetische Talkumtypen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Schichtsilikate. Das

Schichtsilikat kann delaminiert oder pillartiert sein. Besonders bevorzugt wird Montmorillonit.

Der Gewichtsanteil des Schichtsilikates kann allgemein von 1 bis 80 Prozent betragen, besonders von 2 bis 30 Gew.% und speziell von 5 bis 20% Gew..

Ist der funktionalisierte Füllstoff, besonders Zeolithe und Vertreter der Beidelithreihe und Bentonite, die einzige ionenleitende Komponente, so ist sein Gewichtsanteil allgemein zwischen 5 bis 80%, besonders zwischen 20 und 70% und speziell im Bereicht von 30 bis 60% Gew...

## Beschreibung des funktionalisierten Schichtsilikates:

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO<sub>4</sub>-Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2</sup>)<sub>n</sub>). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

Unter einem delaminierten funktionalisiertem Schichtsilikat sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Funktionalisierungsmitteln die Schichtabstände zunächst vergrößert werden. Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Angström, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Angström. Zur Vergrößerung der Schichtabstände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikate (vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Komposite) mit sogenannten funktionalisierenden Hydrophobierungsmitteln umgesetzt, welche oft auch als Oniumionen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

Die Kationen der Schichtsilikate werden durch organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen funktionalisierenden Moleküls oder Polymeren, welches in das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

Der Austausch der Metallionen oder der Protonen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen oder Protonen. Die Menge der austauschbaren Metallionen oder Protonen wird üblicherweise in

Milliäquivalent (meq) pro 1 g Gerüst- oder Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauscherkapazität bezeichnet.

Bevorzugt sind Schicht- oder Gerüstsilikate mit einer Kationenaustauscherkapazität von mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,3 meg/g.

Geeignete organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete funktionalisierende Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel I und/oder II genannt:

Wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R1, R2, R3, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe trägt oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen besonders bevorzugt mit einem und mehr N-Atomen.

X für Phosphor oder Stickstoff, oder Kohluntoff

Y für Sauerstoff oder Schwefel.

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z für eine Anion steht.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen, wobei Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen besonders bevorzugt sind. Ebenso sind besonders bevorzugt Sulfochlorid- und Carbonsäurechloride.

Geeignete Anionen Z leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei Halogene wie Chlor, Brom, Flour, Iod, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat, insbesondere Acetat bevorzugt sind. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte Suspendierungsmittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit 1bis 3 Kohlenstoffatomen. Ist das funktionalisierende Hydrophobierungsmittel nicht wasserlöslich, so wird das Lösungmittel bevorzugt indem es sich löst. Besonders ist dies dann ein aprotisches Lösungsmittel. Weitere Beispiele für Suspendiermittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Suspendierungsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittel zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat überlicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustausch entstehende Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann. Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unterseinem Siedepunkt. Bei wäßrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C.

Für Kationen- und Anionenaustauscherpolymer sind Alkylammoniumionen bevorzugt, besonders dann wenn als funktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsäurechlorid oder Sulfonsäurechlorid an demselben Molekül vorhanden ist. Die Alkylammoniumionen sind über übliche Methylierungsreagenzien, wie Methyljodid erhältlich. Geeignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsäuren, besonders bevorzugt sind omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren. Die omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren sind erhältlich mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aus Methylierungsreagenzien wie Methyljodid.

Weitere bevorzugte Ammoniumionen sind Pyridin- und Laurylammoniumionen.

Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate im allgemeinen einen
Schichtabstand von 10 bis 50 Angström, vorzugsweise von 13 bis 40 Angström auf.

Das hydrophobierte und funktionalisierte Schichtsilikat wird von Wasser durch

Trocknen befreit. Im allgemeinen enthält das so behandelte Schichtsilikat noch einen

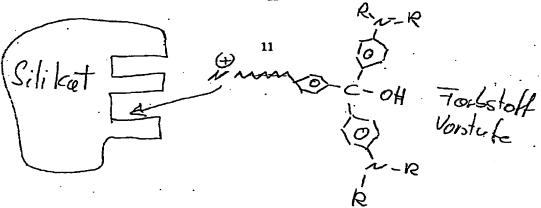
Restwassergehalt von 0-5 Gew. % Wasser. Anschließend kann das hydrophobierte Schichtsilikat als Suspension in einem möglichst wasserfreien Suspendiermittel mit den erwähnten Polymeren gemischt werden und zu einer Membran weiterverarbeitet werden.

Eine speziell bevorzugte Funktionalisierung der Gerüst- und/oder Schichtsilikate erfolgt allgemein mit modifizierten Farbstoffen oder deren Vorstufen, besonders mit Triphenylmethanfarbstoffen. Sie haben die allgemeine Formel:

In der vorliegenden Erfindung werden Farbstoffe verwendet, die sich von dem folgendem Grundgerüst ableiten:  $\mathcal{K}$ 

Zur Funktionalisierung des Schichtsilikates wird der Farbstoff oder seine reduzierte Vorstufe in einem aprotischen Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofuran, DMAc, NMP) zusammen mit dem Silikat ausreichend in einem Gefäß gerührt. Nach ca. 24 Stunden ist der Farbstoff bzw. die Vorstufe in die Kavitäten des Schichtsilikates interkaliert. Die Interkalation muß von der Art sein, daß die ionenleitende Gruppe an der Oberfläche des Silikatpartikels sich befinden.

Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch den Vorgang



Das so funktionalisierte Schichtsilikat wird als Zusatz zu der Polymerlösung wie in Anmeldung DE10024575.7 beschrieben hinzugegeben. Es hat sich als besonders günstig erwiesen die Vorstufe der Farbstoffe zu verwenden. Erst in der sauren Nachbehandlung werden die eigentlichen Farbstoffe durch Abspaltung von Wasser gebildet.

Im Falle der Triphenylmethanfarbstoffe wurde dabei überraschend festgestellt, daß eine Protonenleitung, in den daraus hergestellten Membranen unterstützt wird. Ob es sich sogar um eine wasserfreie Protonenleitung handelt kann nicht mit ausreichender Sicherheit gesagt werden. Sind die Farbstoffe nicht an das Silikat gebunden, liegen sie also in freier Form in der Membran vor, so werden sie bereits nach kurzer Zeit mit dem Reaktionswasser in der Brennstoffzelle ausgetragen.

Erfindungsgemäß werden die Sulfinatgruppen enthaltenden Polymermischungen aus der oben angeführten Stammanmeldung, besonders bevorzugt die thermoplastischen funktionalisierten Polymere (Ionomere) zu der Suspension der hydrophobierten

Schichtsilikate gegeben. Dies kann in bereits gelöster Form erfolgen oder die Polymere werden in der Suspension selbst in Lösung gebracht. Allgemein ist der Anteil der Schichtsilikate zwischen 1 und 70 Gew.%. Besonders zischen 2 und 40 Gew. % und speziell zwischen 5 und 15 Gew. %.

Eine weitere Verbesserung gegenüber der Stammanmeldung ist die zusätzliche Einmischung von Zirkonylchlorid (ZrOCl<sub>2</sub>) in die Membranpolymerlösung und in die Kavitäten der Schicht- und/oder Gerüstsilikate. Erfolgt die Nachbehandlung der Membran in Phophorsäure, so fällt in unmittelbarer Nähe des Silikatkornes in der Membran schwerlösliches Zirkonphosphat aus. Zirkonphosphat zeigt im Betrieb der Brennstoffzelle eine Eigenprotonenleitfähigkeit. Die Protonenleitfähigkeit funktioniert über die Bildung der Hydrogenphosphate als Zwischenschritte und ist Stand der Technik. Das gezielte Einbringen in direkter Nähe eines Wasserspeichers (Silikate) ist neu.

## 1. Ausführungsbeispiel zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Triphenylmethanfarbstoff funktionalisierter Montmorillonit werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω-Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

2. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,2 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) und mit  $\alpha$ , $\omega$ -Aminoalkylsulfochlorid behandelter Montmorillonit (mit nach außen zeigender Sulfochlorid-Gruppe) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer  $\alpha$ , $\omega$ -Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast und wie in Beispiel 1 zu einer Membran verarbeitet.

Diese Membran hat nach der Nachbehandlung einen höheren IEC als die Kontrolle ohne das funktionalisierte Schichtsilikat.

## 3. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Zirkonylchlorid behandelter Montmorillonit werden in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelöst.

Die Auflösung findet in folgender Reihenfolge statt: Zuerst wird Montmorillonit K10 in DMSO suspendiert und mit 10%Gew. Zirkonylchlorid bezogen auf die Gesamtmembranmenge versetzt. Danach werden die anderen Polymerkomponenten hintzugegeben. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω-Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Phosphorsäure von der Glasplatte abgelöst und ca. 10 Stunden in Phosphorsäure bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C gelagert und danach gegebenenfalls noch in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

# ANSPRÜCHE VOU TEL 1 = 10024575.1

- 1. Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen):
- a) Vorstufen von Kationenaustauschergruppen: SO2M und/oder POM2 und/oder COM
- b) Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:
- a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-; -Arylen-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Arylen-; -(CH<sub>2</sub>-Arylen-CH<sub>2</sub>-, x=3-12): Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder
- b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO<sub>2</sub>M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder
- c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die mit SO<sub>2</sub>Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-NR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer
- 2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:
- a) einem Polymer mit wenigstens SO<sub>2</sub>M-Gruppen
- b) einem Polymer mit wenigstens SO<sub>2</sub>Me-Gruppen
- 3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält: SO<sub>2</sub>M-Gruppen und SO<sub>2</sub>Me-Gruppen.
- Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1
   bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die funktionellen Gruppen tragende Grundpolymer

oder die die funktionellen Gruppen tragenden Grundpolymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyetherethersulfone, Polyetherethersulfone, Polyphenylenether, Polydiphenylphenylenether, Polyphenylensulfide oder Copolymere sind, die mindestens eine dieser Komponenten enthalten.

- 5. Kovalent und ionisch vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundpolymere folgende Polymere bevorzugt sind: Polysulfone, Polyphenylenether oder andere lithiierbare Polymere.
- 6. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer bevorzugt werden:

  Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Hal oder Hal-CH<sub>2</sub>-Phenylen-CH<sub>2</sub>-Hal (x=3-12, Hal=F, Cl, Br, I).
- 7. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die SO<sub>2</sub>M- und/oder POM<sub>2</sub>- und/oder COM-Gruppen des Polymers/der Polymer(blend)membran durch folgende Nachbehandlung(en) zu den jeweiligen Kationenaustauschergruppen SO3Me und/oder PO3Me2 und/oder COOMe (Me=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen) hydrolysiert werden:
- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei T=RT-95°C
- b) in vollentsalztem Wasser bei T=RT-95°C
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralsäure bei T=RT-95°C
- d) in vollentsalztem Wasser bei T=RT-95°C
   Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.
- 8. Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Polymeren, Polymerblends oder Polymer(blend)membranen nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere gleichzeitig oder nacheinander in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, das ausgewählt ist aus N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpyrrolidinon (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfolan, aufgelöst werden, danach der Vernetzer zugegeben wird, danach der Vernetzer durch Rühren in der polymerlösung homogen verteilt wird, danach die Polymerlösung filtriert wird, danach die Polymerlösung entgast wird, danach die Polymerlösung als dünner Film auf einer Unterlage (Glasplatte, Metallplatte, Gewebe, Vlies etc.) gespreitet wird, danach das Lösungsmittel durch Erhitzen auf 80 bis 130°C und/oder durch Anlegen von Unterdruck oder im Umlufttrockner entfernt wird, danach der Polymerfilm gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerfilm folgendermaßen nachbehandelt wird:

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei T=RT bis 95°C
- b) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralsäure bei T=RT bis 95°C
- d) in vollentsalztern Wasser bei T=RT bis 95°C

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

- Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 zur Gewinnung von Energie auf elektro-chemischem Weg.
- 10. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen (H2- oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis 180°C.
- 11. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in elektrochemischen Zellen.
- 12. Verwendung der Membranen nach nach den Ansprüchen 1-8 in sekundären Batterien
- 13. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Elektrolysezellen.
- 14. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Membrantrennprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

## ABBILDUNGEN

Abb. 1: Kovalente Vernetzung eines Polymersulfinat-Polymersulfochlorid-Blends mit einem α,ω-Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Blend

$$SO_2CI$$
 $SO_2CI$ 
 $SO_2CI$ 

Abb. 2: Kovalente Vernetzung eines Polymers, das Sulfinat- und Sulfochlorid-Gruppen enthält, mit einem α,ω-Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Ionomeren

#### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



## 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

**PCT** 

(72) Erfinder; und

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/000773 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation\*: C08J 5/22, H01M 8/10, 2/16, B01D 71/06, H01B 1/12
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/FP01/06826
- (22) Internationales Anmeldedatum:

21. Mai 2001 (21.05.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: 100 24 575.7 19. Mai 2000 (19.05.2000) DE 100 54 233.6 2. November 2000 (02.11.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTI-TUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK [DE/DE]; Böblinger Str. 72, 70199 Stuttgart (DE).

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen [DE/DE]; Asternweg 11, 73760 Ostfildern (DE), ZHANG, Wei [CN/DE]; Schwarzwaldstr. 12, 70569 Smitgart (DE), TANG, Chy-Ming [DE/DE]; Hölderfinstrasse 11, 69469 Weinheim (DE), HÄRING, Thomas [DE/DE]; Feigenweg 15, 70619 Smitgart (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, IT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, IJ, TM, TR, TI, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULPHINATE ALKYLATION
- (54) Bezeichnung: KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG
- (57) Abstract: The invention relates to a covalently cross-linked polymer or polymer membrane consisting of one or more polymers, which can bear the following functional groups (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=alkyl, hydroxyalkyl, aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, or other metal cations or ammonium ions); a) precursors of cation exchange groups: SO<sub>2</sub>M and/or POM<sub>2</sub> and/or COM b) sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me and which can be covalently cross-linked using the following organic compounds: a) di, tri or oligofunctional haloalkanes or haloaromatics, which have been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane (Y=cross-linking bridges, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-; -arylene-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-arylene-; CH<sub>2</sub>-crylene-CH<sub>T</sub>-, x=3-12): polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-polymer and/or b) compounds containing the following groups: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, one side of which (Hal-) has been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me and the other side (-NHR) with SO<sub>2</sub>M groups, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-polymer and/or c) compounds containing the following groups: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, which have been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer/i
- (57) Zusammenfassung: Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal(F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (M=H, Li, Na, K, Cs, oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen); a) Vorstufen von Katiomenanstanschergruppen: SO<sub>2</sub>M und/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM; b) Sulfinatgruppen SO<sub>3</sub>Me und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können: a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, wochneh im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vennetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-i, -Arylen-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Arylen-; -(H<sub>3</sub>Arylen-CH<sub>2</sub>-, x=3-12): Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO<sub>2</sub>Me-Gruppen, wochreh im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die mit SO<sub>2</sub>Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wochreh im Polymer/im Polymer/im Polymer/im Polymer/membran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-NR-GCH<sub>3</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer.

#### WO 02/000773 A3

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 18. 18. Juli 2002

OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstahen-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Abhitrangen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## IF INATIONAL SEARCH REPORT

Inte...dional Application No PCT/FP 01/05826

			02, 00020
A. CLASSII IPC 7	COBJ5/22 HO1M8/10 HO1M2	/16 <sub>,</sub> B01D71/06 H	I01B1/12
	International Patent Classification (PC) or to both national class	seffication and PC	
	SEARCHED	E-Was Are hall	
IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classi COBJ BO1D HO1M HO1B	всекон вупрову	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent t	hat such documents are included in the fi	elds searched
	dia base consulted during the international search (name of dal	a base and, where practical, search term	s used)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	e relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 28292 A (ARMAND MICHEL; MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); YVES () 10 June 1999 (1999-06- claims 1-66	CHOQUETTE	1
X	WO 00 15691 A (CHARNOCK PETER LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); K 23 March 2000 (2000-03-23) claims 1-35	1	
A	US 5 429 759 A (ANDRIEU XAVIER 4 July 1995 (1995-07-04) claims 1-12	1-28	
	·		
	er documents are listed in the continuation of box C.	Y Patent family members are	Ested in annex
<u> </u>	El Carcullation of a part of the production of the Carculation of the	X Patent family members are	
'A' docume	egories of cited documents : nt defining the general state of the art which is not	"I" tater document published after the or priority date and not in confii cited to understand the principle	ct with the application but
	ered to be of particular relevance ocument but published on or after the international		e; the claimed invention
"L" docume which	nt which may throw doubts on priority claim(s) or s cited to astablish the publication date of another	cannot be considered novel or involve an inventive step when "Y" document of particular relevance	the document is taken alone
citation "O" docume	or other special feason (as specified) at referring to an oral disclosum, use, exhibition or	cannot be considered to knowled document is combined with one ments, such combination being	e an inventive step when the e or more other such docu-
other n *P* docume later th	neams nt published prior to the international filling date but an the priority date claimed	in the art.  *&" document member of the same i	
Date of the a	actual completion of the international search	Date of mailing of the internation	nal search report
13	3 March 2002	21/03/2002	
Name and m	ailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NI. – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31–70) 340–3016	Battistig, M	

## I ERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In. ational Application No PCT/EP 01/05826

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9928292		10-06-1999	EP	0968181 A1	05-01-2000
			WO	9928292 A1	10-05-1999
		•	JP	2002500678 T	08-01-2002
			US	2002009635 A1	24-01-2002
			WO	9940025 Al	12-08-1999
			ΕP	0971854 Al	19-01-2000
			JP	2001527505 T	25-12-2001
WO 0015691	A	23-03-2000	AU	5750999 A	03-04-2000
MO 0012031	^	20 00 2000	ΕP	1112301 A1	04-07-2001
			MO	0015691 A1	23-03-2000
US 5429759	Α	04-07-1995	FR	2695131 A1	04-03-1994
US 5429759	^	04 07 1333	AT	156937 T	15-08-1997
			CA	2105231 A1	02-03-1994
			DE	69313063 D1	18-09-1997
			DE .	69313063 T2	11-12-1997
			EP	0591014 A1	06-04-1994
			ĒS	2105164 T3	16-10-1997
			JP	6196016 A	15-07-1994

## INTERNATION/ TR RECHERCHENBERICHT

tnt. .dionales Aktenzaichen
PCT/EP 01/05826

A. KLASS IPK 7	FIZERING DES ANMELDUNGSGEGENS C08J5/22 H01M8/10	H01M2/16	B01D71/06	H01B1/12
Nach der tr	ternationalen Patentkiassifikation (IPK) oder	nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	
	ACHIERTE GEBIETE			·
Recherchie IPK 7	nter Mindestprüfstoff (Plessifikationssystem COSJ BOID HOIM HOI		le)	
Recherchie	fle aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörend	de Veröttentlichungen, so	weit diese unter die recherchier	rten Gebiete fallen
Während d	er internationalen Recherche konsultierte ele	ktronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. v	verwendate Suchbegriffe)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ			
C. ALSWI	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	l		
Kalegorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit	erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden T	eile Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 28292 A (ARMAN MONTREAL (CA); ACEP YVES () 10. Juni 199 Ansprüche 1-66	INC (CA); CHO	QUETTE	1
X	WO 00 15691 A (CHARN LTD (GB); WILSON BRI 23. März 2000 (2000– Ansprüche 1–35	1		
A	US 5 429 759 A (ANDR 4. Juli 1995 (1995-0 Ansprüche 1-12	1-28		
Vived 1 to the	n. Veröffentlichungen sind der Fortsetzung nimen	von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentia	amilie
*A* Vor die der b *Armel *E* Vor die witern witern witern *E* Vor die *F* Vor die dem b	is one was existing wherein menoricial dat falcitic	chnik definiari, m internationalen spruch zwelfelhaft er- hungsdatum einer tlichung belegt werden  j zngegeben ist (wie barung, nahmen bezieht dedanum, aber nach	oder dem Prioritätsdatum vi Anmelchung nicht kollidiert: Erfindung zugrundellegend Theorie angegeben ist X' Veröffentlichung von besond lenn allein aufgrund dieser erfinderischer Tätgleich ben Y' Veröffentlichung von besond leam nicht als auf erfinderts werden, wenn die Veröffent	terer Bedautung: die beanspruchte Erfindung cher Tätigkeit berühend betrachtet lichtung mit eher oder mehieren anderen kategorie in Verbindung gebracht wird und Fachmann nahellegend ist d denselben Patentfamille ist
	3. Mārz 2002		21/03/2002	
Name und P	ostanschritt der Internationalen Recherchent Europäisches Patentami, P.B. 5818 Pate NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo Fax: (+31-70) 340-3016	entiaan 2	Bevokmachtigter Bedienstei Battistig, F	

## INTERNATIONA R RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

trite, uloraies Aldenzeichen
PCT/EP 01/05826

im Rechero Ingeführtes Pr	henbericht itentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentiamille		Datum der Veröffentlichung
WO 992	8292	<u>_</u> _	10-06-1999	EP	0968181	A1	05-01-2000
			•	WO	9928292	A1	10-06-1999
	•			JP	2002500678	T	08-01-2002
			•	บร	2002009635	A1	24-01-2002
				WO	9940025	A1	12-08-1999
				EP	0971854	A1	19-01-2000
				JP	2001527505	T	25-12-2001
WO 001	5691	A	23-03-2000	AU	5750999	A	03-04-2000
				EΡ	1112301	A1	04-07-2001
				MO	0015691	A1	23-03-2000
US 542	9759	A	04-07-1995	FR	2695131	A1	04-03-1994
55 542		• •		AT	156937	T	15-08-1997
				CA	2105231	A1	02-03-1994
				DE	69313063	D1	18-09-1997
				DE	69313063	T2	11-12-1997
				EP	0591014	A1	06-04-1994
				ES	2105164	T3	16-10-1997
				JP	6196016	A	15-07-1994

# (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

## BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



## 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

**PCT** 

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/000773 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 5/22, H01M 8/10, 2/16, B01D 71/06, H01B 1/12
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/FP01/05826
- (22) Internationales Anmeldedatum:

21. Mai 2001 (21.05.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität:
  - 100 24 575.7 19. Mai 2000 (19.05,2000) DE 100 54 233.6 2. November 2000 (02.11.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTI-TUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK [DE/DE]; Böblinger Str. 72, 70199 Stuttgart (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (mur für US): KERRES, Jochen [DE/DE]; Asternweg 11, 73760 Ostfildern (DE). ZHANG, Wei [CN/DE]; Schwarzwaldstr. 12, 70569 Srungart (DE). TANG, Chy-Ming [DE/DE]; Hölderlinstrasse 11, 69469 Weinheim (DE). HÄRING, Thomas [DE/DE]; Feigenweg 15, 70619 Srungart (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULPHINATE ALKYLATION
- (54) Bezeichnung: KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a covalently cross-linked polymer or polymer membrane consisting of one or more polymers, which can bear the following functional groups (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=alkyl, hydroxyalkyl, aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, or other metal cations or ammonium ions); a) precursors of cation exchange groups: SO<sub>2</sub>M and/or POM<sub>2</sub> and/or COM b) sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me and which can be covalently cross-linked using the following organic compounds: a) di, tri or oligofunctional haloalkanes or haloaromatics, which have been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane (Y=cross-linking bridges, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-; -arylene-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-arylene-; CH<sub>2</sub>-xylene-; CH<sub>2</sub>-xylene-CH<sub>2</sub>-x, x=3-12); polymer-SO<sub>2</sub>-y-Dolymer and/or b) compounds containing the following groups: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, one side of which (Hal-) has been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>ME and the other side (-NHR) with SO<sub>2</sub>M groups, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-polymer and/or c) compounds containing the following groups: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, which have been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer-SO<sub>2</sub>-NR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-polymer

(57) Zusammenfassung: Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal(F,Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, oder andere Metallkationen oder Ammonimmionen); a) Vorstnfen von Kationenaustauschergruppen: SO<sub>2</sub>M und/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM; b) Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können: a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymer/lend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-; -Arylen-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Arylen-; CH<sub>2</sub>Arylen-CH<sub>2</sub>-, x=3-12): Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO<sub>2</sub>M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymer/im Polymer/lend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die mit SO<sub>2</sub>Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymer/im Polymer/membran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer.

WO 02/000773 A3

# 

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des Internationalen Recherchenberichts: 18. Juli 2002
- (48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten Fassung: 13. Februar 2003
- (15) Informationen zur Berichtigung: siehe PCT Gazette Nr. 07/2003 vom 13. Februar 2003, Section II

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen. WO 02/000773 PCT/EP01/05826

# KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

#### BESCHREIBUNG.

#### Stand der Technik

Der Autor dieser Patentanmeldung hat ein neues Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Ionomermembranen entwickelt, das beruht auf einer Alkylierungsreaktion von Sulfinatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Polymer(blend)membranen (J. Kerres, W. Cui, W. Schnurnberger: "Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten", Deutsches Patent 196 22 337.7 (Anmeldung vom 4. 6. 1996), Deutsches Patentamt (1997) "Reticulation de Materiaux Thermoplastiques Industriels Modifies", Französisches Patent F 97 06706 vom 30.05.1997). Vorteil des kovalenten Netzwerks ist seine Hydrolysebeständigkeit auch bei höheren Temperaturen. Nachteil der in der obigen Erfindung beschriebenen ionenleitfähigen, kovalent vernetzten Polymere und Polymerblends ist es, daß bei der Alkylierung der Sulfinatgruppen während der Membranbildung ein hydrophobes Netzwerk entsteht, das mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente, beispielsweise einem sulfonierten Polymer Polymer-SO<sub>3</sub>Me z. T. unverträglich ist, so daß eine inhomogene Polymer(blend)morphologie generiert wird, die die mechanische Stabilität herabsetzt (Versprödung bei Austrocknung!) und die auch eine vollständige Vernetzung wegen partieller Entmischung von Sulfinatphase und Sulfonatphase verhindert

#### Beschreibung

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, bei denen die kovalent vernetzte Polymer(blend)komponente mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente gut verträglich ist.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Membranen gemäß Anspruch 1 gelöst. Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei. Hierbei wird eine Polymerlösung hergestellt, welche Polymere enthält, die folgende funktionelle Gruppen enthalten:

- Sulfinatgruppen -SO<sub>2</sub>Me
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschergruppen Außerdem wird der Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein  $\alpha$ , $\alpha$ -Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer NHR-

### **BESTÄTIGUNGSKOPIE**

(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Kationenaustauschergruppierungen zu Kationenaustauschergruppen hydrolysiert.

In Abb. 1 ist die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- -SO<sub>2</sub>M und/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
  - a) Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer gegebenenfalls:
  - b) Polymer-SO<sub>2</sub>-Y'-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer
  - c) Polymer-SO<sub>2</sub>-NR-Y"-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer

#### Nach der Hydrolyse:

- -SO<sub>3</sub>M-, -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>-, -COOM-Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Kationenaustauscherpolymeren wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Aπwendungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung durch zwei Beispiele näher erläutert werden. Die Massen/Volumina der eingesetzten Komponenten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

### 1. Vorschrift zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω-Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

## Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Tab. 1: Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Membran	NMP	PSU-SO <sub>2</sub> C1	PSU-SO <sub>2</sub> Li	Vernetzer	IEC	Quellung	R <sub>sp</sub> H+
	[g]	. [g]	[g]	[ml]	[meq/g]	[%]	[Ωcm]
wz10	10	1	1	0,3	0,2	19,3	337,6
wz13	10	1	. 0,4	0,12	0,85	18,3	15,2
wz14	10	1	0,3	0,09	0,56	8,6	62,6
wz15	. 10	1	0,2	0,06	0,7	13	36,14
wz16	10	1*	1*	0,3	0,75	11,7	31,6

<sup>\* 2</sup> SO<sub>2</sub>Cl-Gruppen pro PSU-Wiederholungseinheit

Teil 2 der Anmeldung:

## KOVALENT VERNETZTE KOMPOSITMEMBRANEN

#### STAND DER TECHNIK

Die der vorliegenden Zusatzanmeldung zugrunde liegende Erfindung betrifft eine Weiterbildung bzw. Alternative zur deutschen Patentstammanmeldung DE10024575.7 (Kovalent vernetzte Polymere und Polymermembranen via Sulfinatalkylierung).

Auf den Inhalt dieser früheren deutschen Anmeldung DE 10024575.7 wird hiermit ausdrücklich bezug genommen.

Den Produkten bzw. Verfahren nach dieser vorerwähnten Stammanmeldung haften jedoch folgende Nachteile an:

Membranen, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, benötigen für den Betrieb in der Wasserstoffbrennstoffzelle immer noch befeuchtete Gase. Befeuchtet man die Gase nicht, trocknet die Membran aus und die Protonenleitfähigkeit nimmt sehr stark ab.

Zur Lösung dieses Problems wird bei der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen, insbesondere in ein kovalentes Netzwerk nach der Stammanmeldung funktionalisierte und nicht funktionalisierte Gerüst- und Schichtsilikate hinzuzugeben.

In der Stammanmeldung ist lediglich beschrieben, daß Polymere in das kovalente Netzwerk eingebaut werden. Bei der Verwendung von funktionalisierten Schichtund/oder Gerüstsilikaten wurde überraschend festgestellt, daß die an das Schichtund/oder Gerüstsilikat gebundenen niedermolekulare funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, während des Einsatzes der Membran, besonders im Anwendungsfall der Wasserstoffbrennstoffzelle, nicht oder nur mäßig ausgetragen werden. Dies ermöglicht eine Erhöhung der Konzentration an ionenleitenden Gruppen innerhalb des kovalenten Netzwerkes, ohne daß dabei wie sonst üblich sich die mechanischen Eigenschaften der Membran sehr stark verschlechtern (Versprödung oder starke Quellung). Es ist im Extremfall sogar dadurch möglich auf den Einsatz von eingeschlossenen ionenleitenden Polymeren im kovalenten Netzwerk vollständig zu verzichten. Die Ionenleitung findet dann ausschließlich über die funktionellen Gruppen tragenden Silikate statt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde somit das Problem der Austrocknung der Membranen und der beschränkten Anzahl der ionenleitenden Gruppen innerhalb der Membran zu einem nicht unerheblichen Teil entschärft.

1

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, die auch im Betrieb mit nicht oder nur gering befeuchteten Gasen eine Protonenleitfähigkeit besitzen. Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe niedermolekulare funktionalisierte Verbindungen so in das kovalente Netzwerk, gekopppelt an ein Silikat, einzufügen, daß sie über einen technisch anwendbaren Zeitraum in der Membran verbleiben.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

## Erfindungsbeschreibung:

Der nachfolgende Text nimmt ausdrücklich bezug auf die Stammanmeldung DE10024575.7:

Es wird eine Mischung in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen, hergestellt, welche Polymere und funktionalisierte Gerüst- und/oder Schichtsilikate und gegebenfalls niedermolekulare Verbindungen enthält.

Die Mischung enthält Polymere und folgende funktionelle Gruppen:

- Sulfinatgruppen SO2Me (Me= ein oder mehrwertiges Metallkation).
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschergruppen

Außerdem wird der Mischung, vorzugsweise Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein  $\alpha$ , $\omega$ -Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer NHR-(CH2)<sub>X</sub>-NHR zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Ionenaustauschergruppierungen zu Ionenaustauschergruppen hydrolysiert bzw. oxidiert.

In Abb. 1 ist beispielhaft die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren, mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- SO<sub>2</sub>M und/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>;
   R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
  - a) Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer gegebenenfalls:
  - b) Polymer-SO2-Y'-NR-SO2-Polymer
  - c) Polymer-SO<sub>2</sub>-NR-Y"-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer

Nach der Hydrolyse:

- SO3M-, -PO3M2-, -COOM-Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Ionenaustauscherpolymeren, besonders Kationenaustauscherpolymeren, in Anwesenheit von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalen vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Durch den Einbau von funktionalisierten Gerüst- und/oder Schichtsilikaten in das kovalente Netzwerk während der Membranbildung wird die Wasserhaltefähigkeit der Membran erhöht. Die funktionellen Gruppen, die aus der Oberfläche des funktionalisierten Gerüst- oder Schichtsilikates herausragen verändern zudem die Eigenschaften der Membran entsprechend ihrer Funktionalität.

# Beschreibung des anorgischen Füllstoffes:

Ist der anorganische aktive Füllstoff ein Schichtsilikat, so ist er auf der Basis von Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Talkum, Fluorhectorit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit, Fluor enthaltende synthetische Talkumtypen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Schichtsilikate. Das

7

Schichtsilikat kann delaminiert oder pillartiert sein. Besonders bevorzugt wird Montmorillonit.

Der Gewichtsanteil des Schichtsilikates kann allgemein von 1 bis 80 Prozent betragen, besonders von 2 bis 30 Gew.% und speziell von 5 bis 20% Gew..

Ist der funktionalisierte Füllstoff, besonders Zeolithe und Vertreter der Beidelithreihe und Bentonite, die einzige ionenleitende Komponente, so ist sein Gewichtsanteil allgemein zwischen 5 bis 80%, besonders zwischen 20 und 70% und speziell im Bereicht von 30 bis 60% Gew...

## Beschreibung des funktionalisierten Schichtsilikates:

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO<sub>4</sub>-Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>)<sub>n</sub>). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

Unter einem delaminierten funktionalisiertem Schichtsilikat sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Funktionalisierungsmitteln die Schichtabstände zunächst vergrößert werden. Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Angström, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Angström. Zur Vergrößerung der Schichtabstände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikate (vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Komposite) mit sogenannten funktionalisierenden Hydrophobierungsmitteln umgesetzt, welche oft auch als Oniumionen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

Die Kationen der Schichtsilikate werden durch organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen funktionalisierenden Moleküls oder Polymeren, welches in das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

Der Austausch der Metallionen oder der Protonen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen oder Protonen. Die Menge der austauschbaren Metallionen oder Protonen wird üblicherweise in

Milliäquivalent (meq) pro 1 g Gerüst- oder Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauscherkapazität bezeichnet.

Bevorzugt sind Schicht- oder Gerüstsilikate mit einer Kationenaustauscherkapazität von mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,3 meq/g.

Geeignete organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete funktionalisierende Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel I und/oder II genannt:

Wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R1, R2, R3, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe trägt oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen besonders bevorzugt mit einem und mehr N-Atomen.

X für Phosphor oder Stickstoff, oller Kokluntoff
Y für Sauerstoff oder Schwefel.

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z für eine Anion steht.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen, wobei Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen besonders bevorzugt sind. Ebenso sind besonders bevorzugt Sulfochlorid- und Carbonsäurechloride.

WO 02/000773 PCT/EP01/05826

Geeignete Anionen Z leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei Halogene wie Chlor, Brom, Flour, Iod, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat, insbesondere Acetat bevorzugt sind. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte Suspendierungsmittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit Ibis 3 Kohlenstoffatomen. Ist das funktionalisierende Hydrophobierungsmittel nicht wasserlöslich, so wird das Lösungmittel bevorzugt indem es sich löst. Besonders ist dies dann ein aprotisches Lösungsmittel. Weitere Beispiele für Suspendiermittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Suspendierungsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittel zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat überlicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustausch entstehende Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann. Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unterseinem Siedepunkt. Bei wäßrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und

100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C.

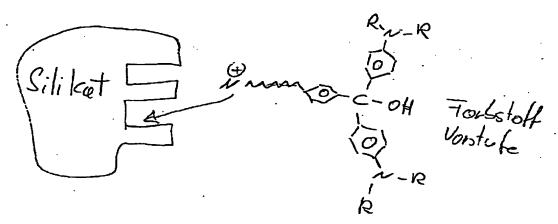
Für Kationen- und Anionenaustauscherpolymer sind Alkylammoniumionen bevorzugt, besonders dann wenn als funktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsäurechlorid oder Sulfonsäurechlorid an demselben Molekül vorhanden ist. Die Alkylammoniumionen sind über übliche Methylierungsreagenzien, wie Methyljodid erhältlich. Geeignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsäuren, besonders bevorzugt sind omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren. Die omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren sind erhältlich mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aus Methylierungsreagenzien wie Methyljodid.

Weitere bevorzugte Ammoniumionen sind Pyridin- und Laurylammoniumionen. Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate im allgemeinen einen Schichtabstand von 10 bis 50 Angström, vorzugsweise von 13 bis 40 Angström auf. Das hydrophobierte und funktionalisierte Schichtsilikat wird von Wasser durch Trocknen befreit. Im allgemeinen enthält das so behandelte Schichtsilikat noch einen Restwassergehalt von 0-5 Gew. % Wasser. Anschließend kann das hydrophobierte Schichtsilikat als Suspension in einem möglichst wasserfreien Suspendiermittel mit den erwähnten Polymeren gemischt werden und zu einer Membran weiterverarbeitet werden.

Eine speziell bevorzugte Funktionalisierung der Gerüst- und/oder Schichtsilikate erfolgt allgemein mit modifizierten Farbstoffen oder deren Vorstufen, besonders mit Triphenylmethanfarbstoffen. Sie haben die allgemeine Formel:

In der vorliegenden Erfindung werden Farbstoffe verwendet, die sich von dem folgendem Grundgerüst ableiten:

Zur Funktionalisierung des Schichtsilikates wird der Farbstoff oder seine reduzierte Vorstufe in einem aprotischen Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofuran, DMAc, NMP) zusammen mit dem Silikat ausreichend in einem Gefäß gerührt. Nach ca. 24 Stunden ist der Farbstoff bzw. die Vorstufe in die Kavitäten des Schichtsilikates interkaliert. Die Interkalation muß von der Art sein, daß die ionenleitende Gruppe an der Oberfläche des Silikatpartikels sich befinden.
Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch den Vorgang



Das so funktionalisierte Schichtsilikat wird als Zusatz zu der Polymerlösung wie in Anmeldung DE10024575.7 beschrieben hinzugegeben. Es hat sich als besonders günstig erwiesen die Vorstufe der Farbstoffe zu verwenden. Erst in der sauren Nachbehandlung werden die eigentlichen Farbstoffe durch Abspaltung von Wasser gebildet.

Im Falle der Triphenylmethanfarbstoffe wurde dabei überraschend festgestellt, daß eine Protonenleitung, in den daraus hergestellten Membranen unterstützt wird. Ob es sich sogar um eine wasserfreie Protonenleitung handelt kann nicht mit ausreichender Sicherheit gesagt werden. Sind die Farbstoffe nicht an das Silikat gebunden, liegen sie also in freier Form in der Membran vor, so werden sie bereits nach kurzer Zeit mit dem Reaktionswasser in der Brennstoffzelle ausgetragen.

Erfindungsgemäß werden die Sulfinatgruppen enthaltenden Polymermischungen aus der oben angeführten Stammanmeldung, besonders bevorzugt die thermoplastischen funktionalisierten Polymere (Ionomere) zu der Suspension der hydrophobierten

WO 02/000773 PCT/EP01/05826

12

Schichtsilikate gegeben. Dies kann in bereits gelöster Form erfolgen oder die Polymere werden in der Suspension selbst in Lösung gebracht. Allgemein ist der Anteil der Schichtsilikate zwischen 1 und 70 Gew.%. Besonders zischen 2 und 40 Gew. % und speziell zwischen 5 und 15 Gew. %.

Eine weitere Verbesserung gegenüber der Stammanmeldung ist die zusätzliche Einmischung von Zirkonylchlorid (ZrOCl<sub>2</sub>) in die Membranpolymerlösung und in die Kavitäten der Schicht- und/oder Gerüstsilikate. Erfolgt die Nachbehandlung der Membran in Phophorsäure, so fällt in unmittelbarer Nähe des Silikatkornes in der Membran schwerlösliches Zirkonphosphat aus. Zirkonphosphat zeigt im Betrieb der Brennstoffzelle eine Eigenprotonenleitfähigkeit. Die Protonenleitfähigkeit funktioniert über die Bildung der Hydrogenphosphate als Zwischenschritte und ist Stand der Technik. Das gezielte Einbringen in direkter Nähe eines Wasserspeichers (Silikate) ist neu.

# 1. Ausführungsbeispiel zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Triphenylmethanfarbstoff funktionalisierter Montmorillonit werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω-Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

### 2. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,2 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) und mit α,ω-Aminoalkylsulfochlorid behandelter Montmorillonit (mit nach außen zeigender Sulfochlorid-Gruppe) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω-Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast und wie in Beispiel 1 zu einer Membran verarbeitet.

Diese Membran hat nach der Nachbehandlung einen höheren IEC als die Kontrolle ohne das funktionalisierte Schichtsilikat.

### 3. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Zirkonylchlorid behandelter Montmorillonit werden in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelöst.

Die Auflösung findet in folgender Reihenfolge statt: Zuerst wird Montmorillonit K10 in DMSO suspendiert und mit 10%Gew. Zirkonylchlorid bezogen auf die Gesamtmembranmenge versetzt. Danach werden die anderen Polymerkomponenten hintzugegeben. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω-Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Phosphorsäure von der Glasplatte abgelöst und ca. 10 Stunden in Phosphorsäure bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C gelagert und danach gegebenenfalls noch in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

WO 02/000773

ANSPRÜCHE VOU TEL 1 = 100245751

- 1. Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen):
- a) Vorstufen von Kationenaustauschergruppen: SO<sub>2</sub>M und/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM
- b) Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me

und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:

- a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-; -Arylen-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Arylen-; CH<sub>2</sub>-Arylen-CH<sub>2</sub>-, x=3-12): Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder
- b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO<sub>2</sub>M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder
- c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die mit SO<sub>2</sub>Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-NR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer
- 2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:
- a) einem Polymer mit wenigstens SO<sub>2</sub>M-Gruppen
- b) einem Polymer mit wenigstens SO<sub>2</sub>Me-Gruppen
- 3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält: SO<sub>2</sub>M-Gruppen und SO<sub>2</sub>Me-Gruppen.
- 4. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die funktionellen Gruppen tragende Grundpolymer

oder die die funktionellen Gruppen tragenden Grundpolymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyetherethersulfone, Polyetherethersulfone, Polyphenylenether, Polyphenylenether, Polyphenylensulfide oder Copolymere sind, die mindestens eine dieser Komponenten enthalten.

- 5. Kovalent und ionisch vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchert 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundpolymere folgende Polymere bevorzugt sind: Polysulfone, Polyphenylenether oder andere lithiierbare Polymere.
- 6. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer bevorzugt werden:

  Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Hal oder Hal-CH<sub>2</sub>-Phenylen-CH<sub>2</sub>-Hal (x=3-12, Hal=F, Cl, Br, I).
- 7. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die SO<sub>2</sub>M- und/oder POM<sub>2</sub>- und/oder COM-Gruppen des Polymers/der Polymer(blend)membran durch folgende Nachbehandlung(en) zu den jeweiligen Kationenaustauschergruppen SO3Me und/oder PO3Me2 und/oder COOMe (Me=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen) hydrolysiert werden:
- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei T=RT-95°C
- b) in vollentsalztem Wasser bei T=RT-95°C
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralsäure bei T=RT-95°C
- d) in vollentsalztem Wasser bei T=RT-95°C

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

8. Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Polymeren, Polymerblends oder Polymer(blend)membranen nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere gleichzeitig oder nacheinander in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, das ausgewählt ist aus N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpytrolidinon (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfolan, aufgelöst werden, danach der Vernetzer zugegeben wird, danach der Vernetzer durch Rühren in der polymerlösung homogen verteilt wird, danach die Polymerlösung filtriert wird, danach die Polymerlösung entgast wird, danach die Polymerlösung als dünner Film auf einer Unterlage (Glasplatte, Metallplatte, Gewebe, Vlies etc.) gespreitet wird, danach das Lösungsmittel durch Erhitzen auf 80 bis 130°C und/oder durch Anlegen von Unterdruck oder im Umlufttrockner entfernt wird, danach der Polymerfilm gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerfilm folgendermaßen nachbehandelt wird:

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei T=RT bis 95°C
- b) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralsäure bei T=RT bis 95°C
- d) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

- Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 zur Gewinnung von Energie auf elektro-chemischem Weg.
- 10. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen (H2- oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis 180°C.
- 11. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in elektrochemischen Zellen.
- 12. Verwendung der Membranen nach nach den Ansprüchen 1-8 in sekundären Batterien
- 13. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Elektrolysezellen.
- 14. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Membrantrennprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

17

ANSPRÜCHE

voy Tel 2

1. Kovalent vernetzter Komposit oder kovalent vernetzte Komposit-Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren und Gerüst- und/oder Schichtsilikaten.

Die Gerüst- und/oder Schichtsilikate können sowohl funktionalisiert, als auch nicht funktionalisert vorliegen.

Die Polymere sind gekennzeichnet, dadurch daß sie die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen):

- a) Vorstufen von Kationenaustauschergruppen: SO<sub>2</sub>M und/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM
- b) Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me

und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:

- a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, l), OR, Y=-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-; -Arylen-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Arylen-; CH<sub>2</sub>-Arylen-CH<sub>2</sub>-, x=3-12): Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder
- b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO<sub>2</sub>M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer

und/oder

- c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die mit SO<sub>2</sub>Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-NR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer
- 2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:
- a) einem Polymer mit wenigstens SO<sub>2</sub>M-Gruppen
- b) einem Polymer mit wenigstens SO<sub>2</sub>Me-Gruppen
- Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen
   bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält: SO<sub>2</sub>M-Gruppen und SO<sub>2</sub>Me-Gruppen.

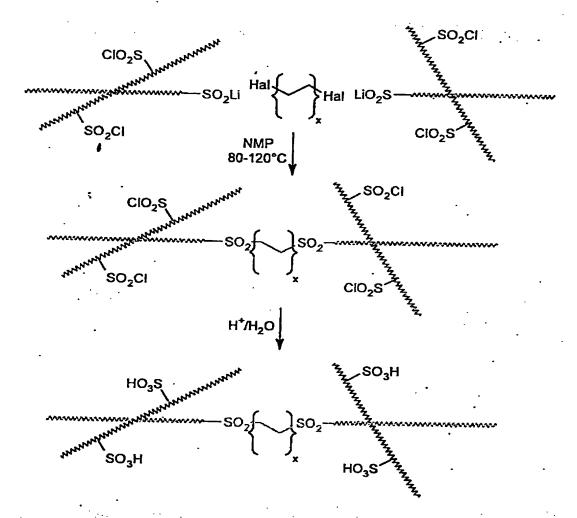


Abb. 1: Kovalente Vernetzung eines Polymersulfinat-Polymersulfochlorid-Blends mit einem  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Blend

Abb. 2: Kovalente Vernetzung eines Polymers, das Sulfinat- und Sulfochlorid-Gruppen enthält, mit einem α,ω-Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Ionomeren

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

thi onal Application No PCT/EP 01/05826

A. CLASS	SECULIAR DE DUE -				rci/Er	01/05826
IPC 7	COSJ5/22	H01M8/10	H01M2/16	B01071/0	6 н	0181/12
According	to international Patent Ct	assification (IPC) or to be	th national classification a	-4120		
B. RELDS	SEARCHED		OT FEMALES CHOSH CARON &	ind in C		<del></del>
	ocumentation searched	(classification severn to	owed by classification syn			
21.0 /		HOTH HOTE				
			to the extent that such do			
Electronic o	tata base consulted durin	g the International searc	h (name of date base and	whore practical se	arch terms	(Red)
EPO-In	ternal, WPI D	ata, PAJ				·
	ENTS CONSIDERED TO					
Category *	Citation of document, y	Ath Indication, where app	propriate, of the relevant p	assages		Relevant to claim No.
X	MONTREAL (	June 1999 (19	(CA): CHOOLE	ΠE		1
X	WO OO 15691 A (CHARNOCK PETER ; VICTREX MFG LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KEMMISH D) 23 March 2000 (2000-03-23) claims 1-35				1	
A	US 5 429 75 4 July 1995 claims 1-1	5(1995-07-04)	XAVIER ET AL	)		1~28
	er documents are Ested in		<b>x</b>	Potent family memi	bers are liste	ed in annex.
**Special categories of clied documents:  A' document defining the general size of the art which is not considered to be of particular relevance.  E' earlier document but published on or after the international filing date.  L' document which may throw doubts on priority data(e) or which is clied to establish the publication date of another citation or other special reason (as apecifico).  C' document published prior to the international tiling date but later than the priority date claimed.  The article of the actual completion of the international search.  The after document published and not in conflict with credit to understand the principle or the international tiling date but later than the priority date claimed.  The article of the actual completion of the international search.  The article occument published prior to the international tiling date but later than the priority date claimed.  The article occument published prior to the international tiling date but later than the priority date claimed.  The article occument published after the list or priority date and not in conflict with credit to understand the principle or the international international international international tiling date but later than the priority date claimed.  The actual edition of particular relevance; the cannot be consistent only an involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious in the art.  The article occument published into the conflict with credit to understand the principle or the international file occument is consistent of particular relevance; the cannot be consistent on the original to particular relevance; the cannot be consistent only and particular relevance; the cannot be consistent on the original to priority date claimed.  The article occument of particular relevance; the cannot be consistent on the original to particular relevance; the cannot be consistent on the international tile of the international tile of the international tile of the international tile of the internat					in the application but theory underlying the claimed invention of be considered to focument is taken alone claimed invention mention the step when the now other such documous to a person sidiled at family	
13 March 2002 21/03/2002						Ì
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  M 2256 HV Rijswigt  Tel. (+31-70) 340-3016  Battis  Battis					м	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

to lone Application No PCT/EP 01/05826

Patent document Publication			<del></del> _		01/05826	
cited in search report		Publication date		Palent family member(s)	Publication data	
WO 9928292	A	10-06-1999	EP	0968181 A1	05-01-2000	
		•	MO	9928292 A1	10-06-1999	
•		•	JP	2002500678 T	08-01-2002	
			US	2002009535 A1	24-01-2002	
			NO	9940025 A1	12-08-1999	
			EP	0971854 A1	19-01-2000	
			JP	2001527505 T	25-12-2001	
WO 0015691	A	23-03-2000	AU	5750999 A	03-04-2000	
			EP	1112301 A1	04-07-2001	
			WO	0015691 A1	23-03-2000	
US 5429759	A	04-07-1995	FR	2695131 A1	04-03-1994	
			ΑT	156937 T	15-08-1997	
			CA	2105231 A1	02-03-1994	
			DE	69313063 D1	18-09-1997	
	_		DE	69313063 T2	11-12-1997	
	-	*	EP	0591014 A1	06-04-1994	
			ES	2105164 T3	16-10-1997	
			JP	6196016 A	15-07-1994	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ionales Aktenzeiche

A VIAC			PCT/EP 01/05826
ÎPK 7	SIFEZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08J5/22 H01M8/10 H01M2	/16 B01D71/0	6 H01B1/12
Nach der t	nternationalen Patentidassification (IPK) oder nach der nationalen	Klassifikation und der IPK	
	ERCHIERTE GEBIETE	•	
IPK 7	arter Mindestprüteroff (Klassifficationssystem und Klassifficationssy COSJ BOID HOIM HOIB	/mbole )	
Recherchie	erle aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichunger	n, sowelt diese unter die reche	rchierten Gebiete tallen
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenban	k (Name der Datenbank und e	will verwendete Suchherville)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ		• 4
	ESENTLICH ANGESEKENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erfordertich unzer Ang	gabe der in Betracht kommend	en Telle Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 28292 A (ARMAND MICHEL ;U MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); C YVES () 10. Juni 1999 (1999-06- Ansprüche 1-66	1	
X	WO 00 15691 A (CHARNOCK PETER; LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KE 23. März 2000 (2000-03-23) Ansprüche 1-35	1	
A	US 5 429 759 A (ANDRIEU XAVIER 4. Juli 1995 (1995-07-04) Ansprüche 1-12	ET AL)	1-28
		X Siehe Anhang Pate	
A Vinding about its Annotab Vinding to fortig and the anotable official official contable official official dambas	lichung, die sich auf eine mündliche Ottenbarung. utzung, eins Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ichung, die vor dem hirtenstennaten Anmaldedatum, aber nach unspruchtan Prioritätsidatum verbitenticht worden ist	Anneldung nicht kollidis Erfindung zugrundellegs Theorie angegeben isf "X" Voröffentlichung von bes kann alben aufgrund die erfinderfach er Tätigkeit is "Y" Veröffentlichung von bes kann alcht als auf erfind werden, wonn die Veröff Veröffentlichungen diese	entlichung mit einer oder mehreren anderen er Kategorie in Verbindung gebracht wird und en Fachmann nahellegend ist
emm des Ab	schlusses der informationalen Rocherche	Absendedatum des inter	nationalen Recherchenberichts
	. Mārz 2002	21/03/2002	
ame und Pos	stanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Palentant, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tk. 31 651 epo nl,	Bevoltmächtigter Bedien:	
one PCT/PCA	Fax (+31-70) 340-3016 /210 (Skill 2) (Jul 1902)	Battistig,	M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angeben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Palentiamille gehören

Formblet PCTASA/210 (Arthurig Patentiamilie)(Liufi 1992)

ales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05826

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokumer	nt	Datum der Veröffentlichung		Mitgiled(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9928292	A	10-06-1999	EP	0968181 A1	05-01-2000
			WO	9928292 A1	10-05-1999
			JΡ	2002500678 T	08-01-2002
			ียร	2002009635 A1	24-01-2002
			WO	9940025 A1	12-08-1999
			EP	0971854 A1	19-01-2000
		=	JP	2001527505 T	25-12-2001
WO 0015691	A	23-03-2000	AU	5750999 A	03-04-2000
			EP	1112301 A1	04-07-2001
			WO	0015691 A1	23-03-2000
US 5429759	A	04-07-1995	FR	2695131 A1	04-03-1994
			AT	155937 T	15-08-1997
			CA	2105231 A1	02-03-1994
			DE	69313063 D1	18-09-1997
			DE	69313063 T2	11-12-1997
			EP	0591014 A1	06-04-1994
			ES	2105164 T3	16-10-1997
			JP	6196016 A	15-07-1994

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公表特許公報(A)

(11)特許出題公表番号 特表2000-516014 (P2000-516014A)

(43)公表日 平成12年11月28日(2000,11.28)

(51) Int CL'	識別記号	FI	テーマコー)。(参考)
H01M 8/02		H01M 8/02	P
C08J 5/22	CFJ	C08J 5/22	CFJ
C08K 3/00		C08K 3/00	
C08L 101/02		C 0 8 L 101/02	
H01M 2/16		H01M 2/16	P
	<b>朱龍奎書</b>	<del>-</del>	・ (全 36 頁) 長株質に続く
(21)出顧番号 (85) (22)出顧日 (85)翻訳文提出日 (86)国際出願番号 (87)国際公開番号 (87)国際公開日 (31)優先權主張番号 (32)優先相主張雷 (31)優先権主張国 (31)優先権主張番号 (32)優先日 (33)優先日	特度平8-528593 平成8年3月20日(1996.3.20) 平成9年9月18日(1997.9.18) PCT/US96/03804 WO96/29752 平成8年9月26日(1996.9.26) 08/407, 146 平成7年3月20日(1995.3.20) 米国(US) 08/412, 791 平成7年3月29日(1995.3.29)	アンド・カン アメリカ合来 ミントン・マ (72)発明者 グロト、ワル アメリカ合衆 9204デヤズフ (72)発明者 ラジエンドラ アメリカ合衆 ニユーアーク	デユボン・ドウ・ヌムール・パニー と国デラウエア州19898ウイル アーケットストリート1007 サー・グスタフ と国ペンシルペニア州19317ー マオード・パイロンコート4 アン・ゴビングラジユル 国デラウエア州19711-5925 ・イングリッシユビレッジア ・アパートメントナンパー11
			最終頁に絞く

(54) 【発明の名称】 無機充填材合有膜および膜と電極のアセンブリおよびそれを利用した電気化学セル

#### (57) 【要約】

カチオン交換基を有するポリマーを用いてそれに無機充 質材を含有させることで製造したカチオン交換膜 (2 6) は、直接供給有機燃料 (12)、例えばメタノール などを利用した燃料電池 (10)で、低下した燃料クロ スオーパーを示し、そして無機のプロトン伝導体を用い るとプロトン伝導性が向上する。

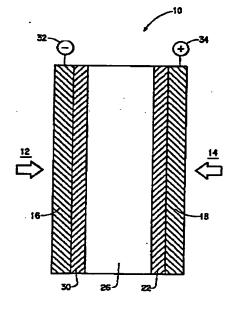


FIG.1

#### 【特許請求の範囲】

- 1. カチオン交換基を有するポリマーを含むカチオン交換膜であって、上記 ポリマー内に無機充填材が分散しておりそして上記膜の大部分において上記ポリ マーが実質的に金属触媒を含有していない膜。
  - 2. 上記無機充填材が無機のプロトン伝導体である請求の範囲第1項の膜。
- 3. 上記無機のプロトン伝導体が粒子状の水和物および骨組状の水和物から 成る群から選択される請求の範囲第2項の膜。
- 4. 上記無機のプロトン伝導体が二酸化チタン、錫および水素モルデナイト 、ジルコニウムの酸化物および燐酸塩、およびそれらの混合物から成る群から選 択される請求の範囲第2項の膜。
- 5. 上記無機のプロトン伝導体が少なくとも約10-4 S/cmの伝導率を示す請求の範囲第2項の膜。
- 6. 上記無機充填材が上記膜の約2重量%から約30重量%を構成する請求 の範囲第1項の膜。
- 7. 上記無機充填材が上記膜の約5重量%から約25重量%を構成する請求 の範囲第1項の膜。
- 8. 上記ポリマーの上記カチオン交換基がスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から 選択される請求の範囲第1項の膜。
- 9. 上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて高度にフッ 素置換されているポリマーである請求の範囲第1項の膜。
- 10. 上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボーンを含んでいて、式ー(OCF2CFRf)。-OCF2CFR'fSO3X

[式中、RrおよびR'rは、独立して、F、Clまたは炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、a=0、1または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属またはNH4である]で表される側鎖を有する請求の範囲第9項の膜。

11. カチオン交換基を有するポリマーを含むカチオン交換膜であって、上

記ポリマー内に少なくとも約10<sup>-4</sup> S/cmの伝導率を示す無機のプロトン伝導 体が分散している膜。

- 12. カチオン交換基を有するポリマーのカチオン交換膜を含んでいてそれの表面の少なくとも1つに電極が形成されている膜と電極のアセンブリであって、上記膜の上記ポリマー内に少なくとも約10-4 S/cmの伝導率を示す無機のプロトン伝導体が分散している膜と電極のアセンブリ。
- 13. 上記電極が、触媒活性を示す導電性粒子の層を含む請求の範囲第12 項の膜と電極のアセンブリ。
- 14. 上記ポリマーが上記膜の大部分において実質的に金属触媒を含有していない請求の範囲第12項の膜と電極のアセンブリ。
- 15. カチオン交換基を有するポリマーのカチオン交換膜を含んでいてそれの表面の少なくとも1つに電極が形成されている膜と電極のアセンブリであって、上記電優が、触媒活性を示す導電性粒子とカチオン交換基を有する結合剤ポリマーから作られた層を含んでいて、上記結合剤ポリマー内に無機充填材が分散している膜と電極のアセンブリ。
- 16. 上記膜の上記ポリマーが上記結合剤ポリマーと同じである請求の範囲 第15項の膜と電極のアセンブリ。
  - 17. 上紀膜の上記ポリマー内に無機充填材が分散している請求の

## 範囲第15項の膜と電極のアセンプリ。

- 18. 陽極区分室、陰極区分室、および上記陽極区分室と陰極区分室の間に位置していて分離膜および電解質として働くカチオン交換膜を含む電気化学セルであって、上記カチオン交換膜が、カチオン交換基を有するポリマーを含んでいて、上記ポリマー内に、少なくとも約10~5/cmの伝導率を示す無機のプロトン伝導体が分散している電気化学セル。
- 19. 陽極が入っている陽極区分室、陰極が入っている陰極区分室、および 上記陽極区分室と陰極区分室の間に位置していて分離膜および電解質として働く 膜を含んでいて直接供給有機燃料で作動する燃料電池であって、上記膜が、カチ オン交換基を有するポリマーを含んでいてその中に無機充填材が分散している燃

料電池。

- 20. 上記無機充填材が無機のプロトン伝導体である請求の範囲第19項の 燃料電池。
- 21. 上記無機のプロトン伝導体が粒子状の水和物および骨組状の水和物か 6成る群から選択される請求の範囲第20項の燃料電池。
- 22. 上記無機のプロトン伝導体が二酸化チタン、錫および水素モルデナイト、ジルコニウムの酸化物および燐酸塩、およびそれらの混合物から成る群から 選択される請求の範囲第20項の燃料電池。
- 23. 上記無機のプロトン伝導体が少なくとも約10°S/cmの伝導率を示す請求の範囲第20項の燃料電池。
- 24. 上記膜の上記ポリマーが有する上記カチオン交換基がスルホネート、 カルポキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミ ドから成る群から選択される請求の範囲第20項の燃

料電池。

- 25. 上記膜の上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて 高度にフッ素置換されているポリマーを含む請求の範囲第20項の燃料電池。
- 26. 上記膜の上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボーンを含み、そして上記側鎖が、式ー (OCF2CFRr) aーOCF2CFR'rS O1X [式中、RrおよびR'rは、独立して、F、C1または炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、a=0、1または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属またはNHaである]で表される請求の範囲第25項の燃料電池。
- 27. 上記陽極または上記陰極の少なくとも1つが、触媒活性を示す導電性 粒子の層で形成されていて、それが上記膜の表面に位置している請求の範囲第1 9項の燃料電池。
- 28. 該ポリマーが上記膜の大部分において実質的に金属触媒を含有していない請求の範囲第19項の燃料電池。
  - 29. 上記有機燃料がメタノールである請求の範囲第19項の燃料電池。

30. 分散している無機充填材を含有するカチオン交換膜を製造する方法であって、

カチオン交換基を有するポリマーの膜を成形し、そして 上記膜内に無機充填材をインサイチュー沈殿で分散させる、ことを含む方法。

31. 上記無機充填材が二酸化チタンであり、そして上記膜内への上記分散を、

式 (RO) (Ti [式中、Rは炭素原子数が1から4のアルキル基である]で表される1種以上のチタンアルコキサイドを式R'OH [式中、R'は炭素原子数が1から4のアルキル基である]で表される脂肪族アルコールに溶解させた溶液に上記膜をこの膜が膨潤して膨張するに充分な温度で充分な時間浸漬し、そして

**該膜内の該チタンアルコキサイドに水による加水分解を受けさせることで二酸化チタンを生じさせる、** 

ことで実施する請求の範囲第30項の方法。

32. 上記無機充填材が燐酸水素ジルコニウムであり、そして上記膜内への 上記分散を、

ジルコニウムのイオンが入っている水溶液に上配膜を上記溶液が上記 膜に浸透するに充分な湿度で充分な時間浸漬し、

- (PO4) 3- イオンが入っている水溶液に上記膜をこの膜内に燐酸水 素ジルコニウムが生じるに充分な温度で充分な時間浸漬する、ことで実施する請 求の範囲第30項の方法。
- 33. 上記膜の上記ポリマーが有する上記カチオン交換基がスルホネート、 カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミ ドから成る群から選択される請求の範囲第30項の方法。
- 34. 上記膜の上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて 高度にフッ素置換されているポリマーを含む請求の範囲第30項の方法。
  - 35. 上記膜の上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボ

ーンと式-(OCF2CFR:)。-OCF2CFR':SO3X [式

中、RrおよびR'rは、独立して、F、C1または炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、a=0、1または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属またはNH4である]で表される側鎖を含む請求の範囲第34項の方法。

36. 上記膜の大部分に金属触媒を実質的に含有させない請求の範囲第30 項の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

無機充填材含有膜および膜と電極のアセンブリおよびそれを利用した電気化 学セル

#### 発明の分野

本発明は、電気化学セル(electrochemical cells)および燃料電池(fuel cells)、例えば直接供給有機燃料(direct feed organic fuels)、例えばメタノールなどを利用した燃料電池などで用いるに有用なイオン交換膜および膜と電極のアセンブリ(assembles)に関する。

#### 発明の背景

多様な公知の電気化学セルは固体ポリマー電解質(SPE)セルとしばしば呼ばれるセルのカテゴリーに入る。SPEセルでは典型的にイオン交換ポリマーの 膜が用いられていて、その膜は、陽極と陰極の間の物理的分離膜として働く一方 でまた電解質としても働く。SPEセルは、電気化学製品を製造するための電解 槽として運転可能であるか或は電気エネルギーを製造するための燃料電池として 運転可能である。最もよく知られている燃料電池は、気体状燃料、例えば水素な どと気体状酸化剤、通常は高純度の酸素または空気に由来する酸素などで作動す る燃料電池、そして直接供給有機燃料、例えばメタノールなどを用いた燃料電池 である。

ある種のSPEセル(数多くの燃料電池が含まれる)にはカチオン交換膜が用いられていて、上記セルを運転する時、その膜を横切ってプロトンが輸送される。このようなセルはしばしばプロトン交換膜(PEM)セルと呼ばれる。例えば、水素/酸素対を利用したセルでは、陽極の所

で水素分子(燃料)が酸化を受けることで電子が陽極に供与される一方、陰極の 所で酸素(酸化剤)が還元を受ける時に電子を陰極から受け取る。上記陽極の所 で生じたH・イオン(プロトン)は、上記膜の中を通って移動して陰極に到達し 、酸素と化合して水が生成する。数多くの燃料電池では、触媒活性を示す導電性 粒子の層(これには通常またポリマー結合剤も含まれている)をプロトン交換膜 上に形成させることで陽極および/または陰極が与えられており、その結果として生じる構造物(時にはまた集電体も含まれる)は膜と電極のアセンブリまたは MEAと呼ばれる。

カチオン交換ポリマー、例えば完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーなどで作られた膜は良好な伝導性と良好な耐化学品性と良好な耐熱性を示すことで、それらを取り替える前の使用寿命が長いことから、それらはMEAおよび電気化学セルで用いるに特に有用であることが確認されている。しかしながら、ある用途、特に高い電流密度で運転される燃料電池の場合には、プロトン伝導性を高くすることが望まれている。

直接供給有機燃料、例えばメタノールなどを利用した燃料電池の場合に、公知の電池を用いた時に起こる問題は、いわゆる、膜を通る燃料のクロスオーバー(
crossover)であった。この用語「クロスオーバー」は、燃料が望まし
くなく燃料電池の燃料電極側、即ち陽極側から膜を通って酸素電極、即ち陰極側
に移動することを指す。その燃料は、膜を横切って移送された後、蒸発して、循環している酸素の流れの中に入るか、或は酸素電極の所で酸素と反応する。

このように燃料のクロスオーバーが起こると、以下に示す2つの主要な理由で 電池の性能が低下する。1番目として、その移送された燃料が

電気化学的に反応するのは不可能であり、従って燃料効率損失の直接的な原因になる(実際に燃料濡れが起こる)。2番目として、その移送された燃料と陰極、即ち酸素電極とが相互作用することで運転ポテンシャル(operating potential)が低下し、従ってその電池全体の電圧が低下する。このように電池の電圧が低下すると、電池の比パワーアウトプット(specific cell power output)が低下しかつまた全体の効率も低下する。従って、燃料電池で用いた時に燃料のクロスオーバー率を低くするカチオン交換膜を提供することが特に望まれている。

#### 発明の要約

本発明は改良カチオン交換膜そしてまたこの膜を利用した膜と電極のアセンブ リおよび電気化学セルを提供するものである。本発明に従い、カチオン交換基 ( cation exchange groups)を有するポリマーを用いてそれに無機充填材を分散させることでカチオン交換膜を製造する。本発明の好適な1つの形態では、この膜の大部分において、上記ポリマーに金属触媒を実質的に含有させない。上記無機充填材は、好適には無機のプロトン伝導体、より好適には粒子状の水和物および骨組状の水和物から成る群から選択される無機のプロトン伝導体である。最も好適には、この無機のプロトン伝導体を二酸化チタン、錫および水素モルデナイト (mordenite)、ジルコニウムの酸化物および燐酸塩、およびそれらの混合物から成る群から選択する。また、上記無機のプロトン伝導体に少なくとも約10-45/cmの伝導率を持たせるのも好適である。また、上記無機のプロトン伝導体で該膜の約2重量%から約30重量%を構成させるのも好適であり、最も好適には約

#### 5重量%から約25重量%を構成させる。

上記ポリマーのカチオン交換基を、好適には、スルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択する。本発明の1つの好適な形態では、スルホネートカチオン交換基を有していて高度にフッ素置換されているポリマーを用いる。このポリマーに高度にフッ素置換されている炭素バックボーンを含めてそれに式ー(OCF2CFRf)。一OCF2CFRffSO3X[式中、RfおよびRffは、独立して、F、C1または炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、a=0、1または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属またはNH4である]で表される側鎖を持たせるのが特に有利であることを見い出した。

本発明はまた直接供給有機燃料で作動する燃料電池も提供し、この燃料電池に、陽極が入っている陽極区分室、陰極が入っている陰極区分室、および上記陽極区分室と陰極区分室の間の分離膜および電解質として働く膜を含める。この膜にカチオン交換基を有するポリマーを含めてこのポリマー内に無機の充填材を分散させる。好適な有機燃料はメタノールである。

直接供給有機燃料、例えばメタノールなどを利用した燃料電池を本発明の膜を 用いて製造すると、メタノール燃料のクロスオーバーが低下することで、電気性 能が向上する。本発明に従って無機のプロトン伝導体を中に分散させた好適な膜は向上したプロトン伝導性を示すことで、本発明の膜を用いて製造した電気化学 セル、例えば燃料電池などは向上した電気性能を示す。

また、本発明の膜は、それに無機充填材を添加していることから、向

上した機械的特性を示し、例えば向上した堅さを示す。

本発明はまた膜と電極のアセンブリも提供し、このアセンブリに、カチオン交換基を有するポリマーのカチオン交換膜を含めて、それの少なくとも1つの表面に電極を形成させる。この電極に、触媒活性を示す導電性粒子とカチオン交換基を有する結合剤ポリマーから作られた層を含める。本発明に従い、この結合剤ポリマー内に無機の充填材を分散させる。

本発明は、また、分散している無機充填材が入っているカチオン交換膜を製造する方法も提供する。本発明に従う方法は、カチオン交換基を有するポリマーの膜を成形してその膜の中に無機充填材をインサイチュー沈緑 (in situprecipitation)で分散させることを含む。本発明に従う方法の好適な形態は、無機のプロトン伝導体である二酸化チタンおよび燐酸水素ジルコニウムを上記膜の中に分散させる場合に有効である。

#### 図の簡単な説明

図1は、本発明に従う膜と電極のアセンブリ (MEA) の構造を示す図式図である。

### 発明の詳細な説明

#### 膜用ポリマー

カチオン交換基を有するポリマーを用いて本発明に従う膜を製造するが、上記 カチオン交換基は、上配膜を横切らせてプロトンを輸送する能力を有する。この カチオン交換基を好適にはスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イ ミド、スルホンイミドおよびスルホンアミド基から成る群から選択する。いろい ろな公知カチオン交換ポリマーが使

用可能であり、これらには、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、

スチレンージビニルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ ートリフルオロスチレンなどのポリマー類およびコポリマー類が含まれ、ここでは、それらにカチオン交換基を導入しておく。本発明の実施で用いるに有用な $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ ートリフルオロスチレンポリマー類は米国特許第5, 422, 411号に開示されている。

本発明の好適な形態では、上記ポリマーにポリマーバックボーンとこのバックボーンに結合している側鎖(繰り返す)を含めて、この側鎖にカチオン交換基を持たせる。例えば、1番目のフッ素置換ビニルモノマーと2番目のフッ素置換ビニルモノマーと2番目のフッ素置換ビニルモノマーと2番目のフッ素置換ビニルモノマー[これは側にカチオン交換基またはカチオン交換基前駆体、例えばフッ化スルホニル基(-SO2F)(これに後で加水分解を受けさせることによってそれをスルホン酸基にすることができる)などを有する]から作られたコポリマー類を用いることができる。使用可能な1番目のモノマー類には、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル)およびそれらの混合物が含まれる。使用可能な2番目のモノマー類には、カチオン交換基もしくは前駆体基を有する多様なフッ素置換ビニルエーテル類が含まれる。

本発明に従うポリマーに、好適には、高度にフッ素置換されているポリマーパ ックボーンを持たせて、イオン交換基をスルホネート基にする。この用語「スル ホネート基」は、スルホン酸基またはスルホン酸のアルカリ金属もしくはアンモ ニウム塩基を指すことを意図したものである。「高度にフッ素置換されている」 は、ハロゲン原子と水素原子の全数の

少なくとも90%がフッ素原子であることを意味する。最も好適には、上記ポリマーバックボーンは完全にフッ素置換されている。また、上記傾鎖も高度にフッ素置換されているのが好適であり、最も好適には、この側鎖は完全にフッ素置換されている。

本発明で用いるに好適な種類のポリマーは、高度にフッ素置換されている、最 も好適には完全にフッ素置換されている炭素バックボーンを含み、そしてその側 鎖は、式ー (OCF2CFR:) A-OCF2CFR'rSO3X [式中、RrおよびR 「tは、独立して、F、C1または炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、a=0、1または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属またはNH4である]で表される。好適なポリマー類には、例えば米国特許第4,358,545号および4.940,525号に開示されているポリマー類などが含まれる。最も好適にはポリマーにパーフルオロカーボンのパックボーンを含めて上配側鎖を式-O-CF2CF(CF3)-O-CF2CF2SO3X[式中、Xは、H、アルカリ金属またはNH4である]で表される側鎖にする。この種類のポリマー類は米国特許第3,282,875号に開示されている。

このカチオン交換ポリマーの当量重量(equivalent weight)を個々の用途の所望に応じて変えることができる。本出類の目的で、1当量のNaOHの中和に要するポリマー(スルホン酸形態)重量であるとして当量重量を定義する。このポリマーがパーフルオロカーボンのパックボーンを含みそしてその側鎖が一〇一CF2-CF(CF3) -〇-CF2-CF2-SO3Xの塩である場合には、当量重量を好適には800-1500、最も好適には900-1200にする。

米国特許第4,358,545号および4,940,525号に開示されている ポリマー類の当量重量は、好適にはいくらか低く、例えば600-1300である。

高度にフッ素置換されているポリマーバックボーンとスルホネートイオン交換基を有するポリマーを用いて膜を製造する場合には、その膜の成形を典型的にはフッ化スルホニル形態のポリマーを用いて行う、と言うのは、これはこの形態で熱可塑性を示すことから、熱可塑性ポリマーからフィルムを製造する場合に通常用いられる技術を使用することができるからである。また、このポリマーは別の熱可塑形態であってもよく、例えばこれに一SO2 X基 [ここで、XはCH3、CO2または第四級アミンである]を持たせることも可能である。望まれるならば、また、個々のポリマーに適した溶媒を用いてフィルムを溶液から流し込み成形する技術も使用可能である。

フッ化スルホニル形態のポリマーからフィルムを成形する場合には、本技術分

野で公知の方法を用いてそれに加水分解を受けさせることで、それをスルホネート形態(時にはイオン形態と呼ぶ)に変化させることができる。例えば、この膜を25重量%のNaOHに約90℃の温度で約16時間浸漬した後に湿ぎ1回当たりの時間を約30から約60分にしてフィルムを90℃の脱イオン水で2回湿ぐことなどで、上配膜に加水分解を受けさせて、それをスルホン酸ナトリウム形態に変化させることができる。別の可能な方法では、アルカリ金属の水酸化物が6-20%と極性有機溶媒、例えばジメチルスルホキサイドなどが5-40%入っている水溶液を用いて、50-100℃における接触時間を少なくとも5分間にした後、湿ぎを10分間行う。加水分解後、望まれるならば、

所望のカチオンを入れた 1 %塩溶液が入っている浴に上記膜を接触させて別のイオン形態に変化させてもよいか、或は酸に接触させて酸形態に変化させてもよく、その後に罹ぎを行ってもよい。この膜を燃料電池で用いる場合には通常これをスルホン酸形態にする。

望まれるならば、この膜は2種類のポリマーから作られた積層膜であってもよく、例えば異なるイオン交換基を有しそして/または異なるイオン交換能力を有していて高度にフッ素置換されている2種類のポリマーから作られた積層膜であってもよい。このような膜は、フィルム2枚を積層させるか或はポリマーの層が2層備わっているフィルムを共押出し加工することで製造可能である。加うるに、2種以上のポリマー類、例えば異なるイオン交換基を有しそして/または異なるイオン交換能力を有していて高度にフッ素置換されている2種以上のポリマー類のプレンド物から上記膜を製造することも可能である。

この膜の厚みを個々の電気化学セル用途の所望に応じて変えることができる。 典型的には、この膜の厚みを一般に約 $250\mu$ m以内、好適には約 $25\mu$ mから 約 $150\mu$ mの範囲にする。

機械的特性を向上させる目的、コストを下げる目的および/または他の理由で、上記膜に任意に多孔質支持体を含めてもよい。この膜に含める多孔質支持体は 幅広い範囲の成分から製造可能である。本発明の多孔質支持体は、炭化水素、例 えばポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプチレン、上 記材料のコポリマー類などから製造可能である。また、完全ハロゲン置換ポリマー類、例えばポリクロロトリフルオロエチレンなども使用可能である。熱劣化および化学劣化に対する耐性が理由で、好適には、高度にフッ素置換されているポリマー、

最も好適には完全フッ素置換ポリマーから上記支持体を製造する。

多孔質支持体用のポリマーは、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、またはテトラフルオロエチレンと

 $(m=0 \, \text{$b$} \, \text{$b$} \, 15, \, n=1 \, \text{$b$} \, \text{$b$} \, 15)$ 

から作られたコポリマーで出来ている微孔性フィルムであってもよい。支持体層として用いるに適切な微孔性のPTFEフィルムおよびシート材料は公知である。例えば米国特許第3,664,915号には空隙を少なくとも40%有する単軸延伸フィルムが開示されている。米国特許第3,953,566号、3,962,153号および4,187,390号には空隙を少なくとも70%有する多孔質のPTFEフィルムが開示されている。

また、この多孔質支持体は、この上で考察したポリマーの繊維をいろいろな織り、例えば平織り、バスケット織り、からみ織りなどで織ることで製造された生地であってもよい。

このような多孔質支持体を用いて、被膜が外側表面に位置するばかりでなく支持体の内部孔を貫通して分布するように上記支持体をカチオン交換ポリマーで被 でいることで膜の製造を行うことができる。これは、合浸条件下で上記支持体の ポリマーに損傷を与えずかつ上記カチオン交換ポリマーの薄くて平らな被膜を支持体上に形成させる能力を有する溶媒を用いてカチオン交換ポリマーまたはカチオン交換ポリマー前駆体が

入っている溶液/分散液を上記多孔質支持体に含浸させることで達成可能である。例えば、完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーの被膜を微孔性のPT FE支持体に取り付ける場合には、充分な量の極性有機溶媒と混合した水に上記ポリマーが1-10重量パーセント入っている溶液/分散液を用いることができる。この溶液/分散液を付着させた支持体を乾燥させて膜を形成させる。望まれるならば、上記膜を貫通する大きな流れ(これは含浸後の膜に大きな孔が残存していると起こり得る)が起こらないように、その含浸を受けさせた多孔質支持体の片側または両側に上記イオン交換ポリマーの薄膜を積層させてもよい。

本発明に従う膜に多孔質支持体を含めてもよくそして本明細書の以下により詳細に考察するように無機充填材を含めてもよいが、この膜内に上記カチオン交換ポリマーを連続相として存在させるのが好適である。

#### 無機充填材

幅広く多様な無機充填材を本発明に従う膜内に分散させることができる。この 無機充填材は本質的に非伝導性の充填材であってもよく、例えばセシウム、カリ ウムまたはそれらの混合物を含有するA型ゼオライト類などであってもよい。ゼ オライト類は充分に定義された種類の天然に存在するアルミノシリケート材料で ある。それらを例えばAlan Dyerが "An Introduction to Zeolite Molecular Si eves, "John Wiley & Sons, Chichester, New York, 1988などに記述している

この無機充填材は、好適には、上記膜の伝導性を高める能力を有する無機のプロトン伝導体である。無機のプロトン伝導体は公知種類の無機化合物であり、これらはプロトンを輸送する能力を有する。例えばClearfiedがSolid State Ionics 46、35

(1991)の中で特定種の無機プロトン伝導体を考察している。好適な無機プロトン伝導体は粒子状の水和物および骨組状の水和物である。本発明に従う使用では骨組状の水和物が特に好適である。この無機プロトン伝導体の金属イオンを好適にはSn、Sb、Mo、W、TiおよびZrから成る群から選択し、最も好適には上記金属の酸化物および燐酸塩から選択する。特に好適な無機プロトン伝

導体は二酸化チタン、鍋および水素モルデナイト、ジルコニウムの酸化物および 燐酸塩、およびそれらの混合物である。この無機のプロトン伝導体に好適には少なくとも約10~S/cmの伝導率を持たせる。本出願の目的で、無機プロトン 伝導体の伝導率を50%の相対湿度下室混で測定する。

本実施で用いる無機充填材は、典型的には商業的に入手可能であるか、公知技術で合成可能であるか、或は本明細書の以下により詳細に記述するようにそれをインサイチューで調製する。水素モルデナイトは、例えばPQ Corporation、Valley Forge、ペンシルバニアからH・モルデナイト粉末として入手可能である。錫モルデナイトは、H. Kundsen他がSolid State Ionics 35、51-55 (1989)の中で記述した手順を用いて水素モルデナイトのイオン交換を行うことで製造可能である。

無機充填材、特に無機のプロトン伝導体が示す溶解度は幅広く多様である。本 発明に従う使用では、使用時に無機充填材が上記ポリマーから性能に悪影響を与 えるほどの速度で染み出さないように、好適には、意図した用途に合致させるに 適切なほど低い溶解度を有する無機充填材を選択すべきである。

本発明のイオン交換膜で用いる無機プロトン伝導体の量を、この膜の

全重量を基準にして好適には約2から約30重量%、より好適には約5から約2 5重量%の範囲にする。

### 無機充填材を膜に添加する方法

無機充填材が入っている膜の製造はいろいろな技術を用いて実施可能である。 ポリマー前駆体またはイオン形態のポリマーが適切な溶媒に入っている溶液/分 散液と無機充填材を混合した後、それをフィルムとして流し込み成形する。また 、上配溶液を用いて多孔質支持体に被膜を付着させることで上配膜を形成させる ことも可能である。熱可塑性ポリマー類、または熱可塑形態になり得るポリマー 類、例えばフッ化スルホニル形態の完全フッ素置換スルホン酸ポリマー類などを 無機充填材と一緒に溶融プレンドして、その溶融させた混合物から押出し加工で フィルムを加工してもよい。完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマー類の 場合にそのフィルムをイオン形態に変化させる加水分解は、この上で考察した如 く実施可能であるが、加水分解中に無機充填材がいくらか除去されることもこの 材料が化学的変質を受けることもないように注意を払う必要があり得る。

この無機充填材が水中で充分に低い溶解度を示す場合に好適な本発明に従う膜の製造方法は、この無機充填材を上記膜のポリマー内にインサイチューで沈禄させる方法である。このような方法は、膜をフィルム押出し加工で製造する場合、フィルムを溶液から流し込み成形する場合、或は多孔質支持体の被覆で膜を製造する場合に利用可能である。フィルムの形成を典型的には熱可塑性形態、即ちフッ化スルホニル形態で行うポリマー類、例えば完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーなどの場合、水を吸収する能力はイオン形態の方が高いことから、好適には、

その膜に加水分解を受けさせてそれをイオン (スルホネート) 形態にした後に沈 霞をインサイチューで起こさせる。燃料電池用途の場合には、通常、上記膜をア ルカリ金属塩形態から酸 (水素イオン) 形態に変化させて、その形態をインサイ チュー沈穏で使用することができる。

インサイチュー沈澱を、好適には、無機充填材を形成するイオンまたは他の反応体が入っている1つ以上の溶液に上記膜を逐次的に接触させることで達成する。このような手順を用いると、無機充填材が上記膜のポリマー内で沈緑を起こす。この方法の1つの好適な形態では、ジルコニウムのイオンが入っている水溶液、例えば1~5 Mの塩化ジルコニル溶液に完全フッ素置換スルホン酸ポリマー (好適には酸形態)の膜をこの膜に上記溶液が浸透するに充分な温度で充分な時間浸漬することにより、燐酸水素ジルコニウム [Zr (HPO4) z] の沈緑を上記膜内で起こさせることができる。次に、この膜を (PO4) <sup>2</sup> イオンが入っている水溶液、例えば燐酸が20から90重量パーセント入っている水溶液に、上記膜内に燐酸水素ジルコニウムが生じるに充分な温度で充分な時間浸漬させる。この過程の実施では特殊な条件は全く必要でなく、上記浸漬段階の各々で、室温で2~20時間が適切な時間である。充填材の沈緑が上記膜の表面で起こらないようにする目的で、上記膜をジルコニウム溶液に浸漬した後に膜を水で覆ぐのが望ましい可能性がある。

また好適には、本発明に従う方法を用いてTiO2をインサイチュー沈殿で膜のポリマー内に分散させる。膜、好適には酸(水素イオン)形態の膜を用いて出発する本発明に従う方法は、その膜を式(RO)(Tiで表されるチタンアルコキサイド類が1種以上入っているアルコール溶液に浸漬することを含む。上記式中、Rは炭素原子数が1から4のア

ルキル基である。上記アルコキシ基は線状基、例えば第一アルコキシ基(例えば プロポキシ)、または第二アルコキシ基、例えばイソプロポキシ基などであって もよく、そして1分子当たりに4個存在する基は同じか或は異なっていてもよい 。このチタンアルコキサイド溶液に入っているアルコール溶媒は、式R'OH[ 式中、R' は炭素原子数が1から4のアルキル基である] で表される脂肪族アル コール、例えばメタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールなどで ある。この浸漬を上記膜が膨潤して膨張するに充分な温度で充分な時間継続する 。好適には、温度を20−100℃の範囲にし、それに充分な時間は例えば1− 30分である。約75℃の温度で約10分間にするのが有効であることを確認し た。浸漬後、好適には上記膜の表面を灌いで表面のチタンアルコキサイドを洗い 流す。アルコール、例えばチタンアルコキサイド溶液の製造で用いたアルコール などが浸漬段階後の濯ぎで用いるに有用である。この方法の次の段階は、上記膜 内に存在するチタンアルコキサイドに水による加水分解を受けさせる段階である 。この膜内に位置するチタンアルコキサイドに加水分解を受けさせる段階は容易 に実施可能である。この加水分解は容易なことから特殊な条件を用いる必要は全 くない。室温で10分の接触時間が適切であることを確認した。

本発明に従う膜の1つの形態そして本発明に従う好適な膜と電極のアセンブリおよび燃料電池の1つの形態では、上記膜の大部分においてポリマーに金属触媒を実質的に含有させない。公知の膜では、その膜を水素一酸素燃料電池で用いる時にその膜の内部を湿らせる目的で、金属酸化物、例えばSiOzおよびTiOzなどと一緒に金属触媒、例えば白金、金、パラジウムなどが膜に添加されていた。上記触媒は高価でありかつ

望ましくない影響を引き起こす可能性があり、従って本発明に従う使用では望ま しくない。本明細書の以下に説明するように、膜の表面に電極を形成させた、膜 と電極のアセンブリには、典型的に、金属触媒を存在させる。ポリマーの大部分 に金属触媒を実質的に含有させないは、該膜の内部に存在するポリマーが金属触 媒を実質的に含有しないことを意味する。しかしながら、この表現は、膜の表面 にか或は表面上に触媒を存在させることを排除することを意図するものでない。 膜と電極のアセンブリおよび電気化学セル

図1を参照して、膜26の表面に電極を形成させた膜電極アセンブリ (MEA) 10で本発明に従う膜を有利に用いることができる。燃料電池における使用に関してMEA10を示して記述するが、これは、カチオン交換膜を利用した別の種類の電気化学セルで使用することも可能であり、特にプロトンが膜を横切って輸送される電気化学セルで使用可能である。

この燃料電池では、矢印12で示す燃料液、例えば陽極区分室(示していない)から供給されるメタノール(典型的にはメタノール/水溶液)などと矢印14で示す酸化剤源、例えば陰極区分室(示していない)に供給される空気または酸素などを利用する。膜26は電解質(プロトン交換用)として働きかつ陽極区分室を陰極区分室から分離している。この電池から電流を伝達する目的で、多孔質の陽極電流伝導体16と多孔質の陰極集電体18を設ける。陰極として機能する触媒層22を、膜26の陰極に面する表面と陰極集電体18の間に位置させて、それらに接触させる。陽極として機能する触媒層30を、膜26の陽極に面する表面と陽極電流伝導16の間に位置させて、それらに接触させる。陽極として機能する触媒層30を、膜26の陽極に面する表面と陽極電流伝導16の間に位置させて、それらに接触させる。陰極集

電体18を正端子34に電気連結させそして陽極電流伝導体16を負端子32に 電気連結させる。

触媒層22および30は、よく知られている触媒活性を示す導電性粒子または 材料で作られていてもよく、そして本技術分野でよく知られている方法で製造可 能である。この触媒層22は、上記触媒粒子の結合剤として働くポリマーのフィ ルムとして成形可能である。この結合剤ポリマーは疎水性ポリマー、親水性ポリ マーまたは上記ポリマー類の混合物であってもよい。この結合剤ポリマーは、好 適には、カチオン交換基を有するポリマーであり、最も好適には、上記膜で用いたポリマーと同じポリマーである。例えば、完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーの膜と白金触媒を利用したMEAの場合には、また、結合剤ポリマーも完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーであってもよく、そしてその触媒は炭素粒子に支持させた白金触媒であってもよい。触媒層22および30では、この触媒の調節された均一な深さが維持されることを確保する目的で、好適には、上記粒子をポリマー内に均一に分散させ、そして好ましくは、上記触媒層を貫く低い抵抗値の伝導路が形成されるように、高い体積密度で上記粒子をそれに隣接する粒子に接触させる。

上記膜上に形成させる触媒層 2 2 および 3 0 は、電池内で消費および生産される気体/液体をそれらが容易に透過し得るように、多孔質でなければならない。それの平均孔直径を好適には 0.01から 5 0  $\mu$ m、最も好適には 0.1から 3 0  $\mu$ mの範囲にする。それの間隙率を一般に 1 0から 9 9%、好適には 1 0から 6 0%の範囲にする。

好適には、上記膜への被膜取り付けで用いる「インク」、即ち結合剤ポリマー と触媒粒子が入っている溶液を用いて、上記触媒層を形成させ

る。印刷に先立って、上記インクの粘度を好適には1から10<sup>2</sup>ポイズの範囲、特に約10<sup>2</sup>ポイズに調節しておく。この粘度は、(i)粒子サイズを選択するか、(ii)触媒活性粒子と結合剤の組成を利用するか、(iii)水の含有量(存在させる場合)を調整するか、或は(iv)好適には粘度調節剤、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびセルロースなど、およびポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ポリアクリル酸ナトリウムおよびポリメチルビニルエーテルなどを添加することなどで調節可能である。

上記インクで被覆すべき膜領域は、上記膜表面の全領域であってもよいか、或はその表面の選択した一部のみであってもよい。この触媒インクを上記膜の表面に付着させる時、適切な如何なる技術も使用可能であり、このような技術には、ナイフまたはブレードを用いた展着、はけ塗り、注ぎ込み、計量バー、噴霧など

が含まれる。望まれるならば、塗布を繰り返して所望の厚みになるまで被膜を積み重ねる。この膜の表面で、触媒材料を必要としない領域には、マスクを付けてもよいか、或は上記領域に触媒材料が付着するのを防止する他の手段を取ることも可能である。この膜に付着させる触媒の所望充填量は前以て決定可能であり、余分な触媒が塗布されないように特定量で触媒材料を上記膜の表面に付着させることができる。好適には、上記膜の表面に触媒粒子を約0.2mg/cm²から約20mg/cm²の範囲で付着させる。

この触媒層を上記膜に付着させる特に有利な方法は、スクリーン印刷方法を利用した方法である。メッシュ番号が10から2400、特にメッシュ番号が50から1000で厚みが1から500mμの範囲のスクリ

ーンを用いるのが好適である。上記電極の厚みが1ミクロンから50ミクロン、 特に5ミクロンから15ミクロンの範囲になるようにスクリーンのメッシュおよ び厚みを選択しかつインクの粘度を調節するのが好適である。望まれる厚みを得 る必要に応じてスクリーン印刷を繰り返してもよい。2から4回の繰り返し(p asses)、通常は3回の繰り返しで最適な性能が得られることを観察した。 好適には、上記インクを塗布した後毎にその電極層を約50℃から140℃、好 適には約75℃に温めることで溶媒を除去する。

所望のサイズと形態を有する電極層を上記イオン交換膜の表面に形成させる目的でスクリーンマスクを用いる。この形態は、好適には、上記電極の形態に合致する印刷パターンである。このスクリーンおよびスクリーンマスク用の物質は、満足される強度を有する如何なる材料であってもよく、例えばスクリーンの場合にはステンレス鋼、ポリ (エチレンテレフタレート) およびナイロンなど、およびスクリーンマスクの場合にはエポキシ樹脂などであってもよい。

触媒被膜形成後、上記電極層とカチオン交換膜とが強力に結合した構造物を得ることができるように、上記膜の表面に上記インクを固着させるのが好適である。 圧力、熱、接着剤、結合剤、溶媒、静電などのいずれか1つまたはそれらの組み合わせを用いて上記インクを上記膜の表面に固着させてもよい。 このインクを上記膜の表面に固着させてもよい。 沈を用いるか、或

は圧力と熱の組み合わせを用いる。好適には、510から51,000kPa(5から500気圧)、最も好適には1,015から10,500kPa(10から100気圧)の圧力下、100℃から300℃、最も好適には150℃から280℃

# で、上記電極層を上記膜の表面に押し付ける。

上記触媒層を上記膜に直接印刷する方法に対する代替法は、いわゆる「デカール (decal)」方法である。このような方法では、上記触媒インクを基質に被覆するか、塗装するか、噴霧するか、或はスクリーン印刷した後、その溶媒を除去する。次に、その結果として生じた「デカール」を上記基質から膜表面に移しそして典型的には熱と圧力をかけてそれらを結合させる。

本発明の別の形態に従い、触媒活性を示す導電性粒子とカチオン交換基を有する結合剤ポリマー (この結合剤ポリマーの中に無機充填材を分散させておく) から作られた層を電極に含めた電極と膜のアセンブリを提供する。この上で考察した充填材が上記結合剤ポリマーに添加するに適切であり得る。この結合剤ポリマーは、好適には、上記膜のポリマーと同じである。適切なポリマー類は本特許出願で上に考察したポリマー類である。また、本発明のこのような形態でも、上記膜のポリマーの中に無機の充填材を分散させるのが有利である。

いろいろな方法の1つを用いて上記電極の結合剤ポリマーに無機充填材を添加することができる。1つの方法は、電極用インク調合物に充填材を添加してその調合物を膜に直接塗布してMEAを製造するか或はそれを用いて「デカール」を生じさせた後にそれを上記膜に付着させる方法である。適切な無機充填材をMEAの結合剤ポリマー内に分散させる好適な方法はインサイチュー沈浸方法である。この上に記述した如き充填材を膜に分散させる時に用いたのと同じ工程段階を用いて、MEAに含める電極の結合剤ポリマー内に無機充填材を分散させることができそしてそれと同時に上記膜のポリマーに無機充填材を分散させることがで

きる。同様に、インサイチュー沈禄方法を用いて電極「デカール」の結合剤ポリ マー内に無機充填材を分散させることができる。この無機充填材を電極層内に組 み込む時に用いる方法に関係なく、電極層の間隙率が所望レベルに維持されるように充填材の充填率および分布を調整する注意を払うべきである。

陽極集電体16および陰極集電体18は本技術分野で知られる如く構築可能である。これらの構造体は同じか或は異なっていてもよい。多孔質の陰極集電体18を用いることで、酸素、典型的には空気が触媒層に近付くことができるようにする。同様に、陽極集電体16も多孔質にすることでメタノール/水溶液が近付くことができるようにする。伝導性金属スクリーン、多孔質板または他の材料も使用可能であるが、上記集電体に好適な材料は、伝導性を示す紙、または適切な伝導性と間隙率を示す炭素繊維で作られた布である。典型的には、熱と圧力をかけることで上記集電体をMEAに結合させる。

無機充填材を中に分散させた本発明に従う膜がメタノール重量上昇試験でメタ ノールを吸収する度合は対照膜のそれよりも低い。同様に、無機のプロトン伝導 体を組み込むことに伴ってメタノール移送量が低下することが観察される。上記 無機充填材は、有機燃料、例えばメタノールなどが上記膜を貫いて拡散する速度 を遅くするか或は拡散を遮断する働きをする疎有機性(organophobi c)材料で上記膜内の穴または隙間を満たすことで、それの機能を果すと考えて いる。加うるに、本発明に従って無機のプロトン伝導体を含有させた好適な膜は 、公知の膜に比較して、向上したプロトン伝導性を示す。

本発明に従う膜は、電気化学セル、特に直接供給有機燃料、例えばメ

タノールなどを利用した燃料電池などの如きMEA (ここでは、燃料のクロスオーバーを低くすることが望まれている)で有利に用いられる。また、本膜は向上した機械的特性、例えば堅さなどを有する。

以下に示す実施例で本発明を説明する。

#### <u>実施</u>例 1

この実施例では、デュポン社 (E. I. du Pont de Nemour sand Company) が商標NAFION®の下で販売しているカチオン交換膜のポリマー内に無機のプロトン伝導体であるZr(HPO4)2をインサイチューで洗濯させることを説明する。この膜の厚みは5ミル (~125μm) で

あり、この膜は、パーフルオロカーボンのバックボーンを有しそして水素イオン 形態において-O-CF2CF(CF3)-O-CF2CF2SO3Hで表される側 鎖を有していて約1080の当量重量を有するスルホン化パーフルオロカーボン コポリマーから製造した膜である。この膜を約80℃の塩化ジルコニル水溶液( Aldrich)に約6時間浸漬する。この膜を脱イオン水で2回濯いだ後、燐 酸を水で1:1の比率で希釈した希釈液(希釈した時点で約43重量%)に約1 2時間浸漬した。この処理を受けさせた膜を最終的に濯いだ後、脱イオン水と一 緒にして沸騰させることで、未反応の燐酸を除去した。

2 r の存在に関する X 線蛍光分析は 1 3 2 1 カウント/秒を示す一方、出発膜は 1.9 カウント/秒の背景を示す。上記膜を検査することで、2 r (HPO₄) z 含有膜の方が出発膜よりも有意に堅いことが分かった。

室温で乾燥させた膜を更に110℃で約10分間乾燥させる。この乾燥させた 腰を脱イオン水に5時間浸漬した後の重量上昇および乾燥メタ

ノール(モレキュラーシーブを入れて貯蔵)に5時間浸漬した後の重量上昇を測定することにより、それが液体を室温(約23℃)で吸収する度合を測定する。 水の場合の重量上昇は20.5%でメタノールの場合の重量上昇は40.0%である。 出発膜の相当する重量上昇はそれぞれ22.0%および54.0%である

海陰水に約1時間入れることで条件付けした膜に関するイオン (プロトン) 伝 導率を、Model SI 1260 Impedance/Gain-Pha se Analyzer [Solartron Instruments、ヒュ ーストン、テキサス州]を用いて100%相対湿度で測定した。出発膜の伝導率 は0.40S/cmであったが、Zr (HPO4) 2含有膜の伝導率は0.64S /cmである。

メタノールが脱イオン水に10体積%入っている溶液が透過する透過率を、Thwing Albert Co. が製造しているThwing Albert Cupを用いて65℃で測定した。Zr(HPO4)2含有膜の場合の透過率は0.0047g/分・cmでありそして透過した混合物に入っているメタノールの

遠度は5.5体積%である。それとは対照的に、出発膜の場合の透過率は0.0 082g/分・cmでありそして透過した混合物に入っているメタノールの濃度 は8.3体積%である。

### 実施例2

この実施例では、溶液を用いたフィルム流し込み成形で成形した膜の中に無機 のプロトン伝導体である錫モルデナイトを分散させることを説明する。

容媒として水とアルコールを用いて、パーフルオロカーボンのバック

ボーンを有しそして水索イオン形態において一〇一CF2CF (CF3) 一〇一CF2CF2SO1Hで表される側鎖を有していて約1080の当量重量を有するスルホン化パーフルオロカーボンコポリマーが65重量%入っている溶液を調製する。Hーモルデナイト[PQ Corp.、Valley Forge、PAが商標VALFOR CP 511-13の下で供給している]にカチオン交換を受けさせることで錫モルデナイトを調製する。結果として生じる膜に入っている錫モルデナイトの量が5重量%になるような量で上記錫モルデナイトを上記溶液に加えた後、その溶液をポリテトラフルオロエチレンのシート状基質上に注ぎ込みそしてドクターブレード装置を用いてフィルムの流し込み成形を行う。その結果として生じた膜の色は一般に明褐色でありそしてそれの厚みは約10-12ミル (250-300μm) である。

実施例1における使用で記述したのと同じ方法を用いて、上記の結果として生じた膜に関してメタノール重量上昇および水重量上昇の測定を実施する。 錦モルデナイトを入れない以外は同じ溶液を用いたフィルム流し込み成形手順で製造した対照膜との比較で水重量-ヒ昇およびメタノール重量上昇を以下の表1に報告する。

#### 表1

水(重量%) メタノール (重量%)

1. 対照 24.0 146.0

2. 5%Sn-モルデナイト 22.5 117.0

また、実施例1に詳述したのと同様にして伝導率の測定も行う。Snーモルデナ

イト含有膜の場合の伝導率は対照膜のそれと本質的に同じである。

# <u>実施例3</u>

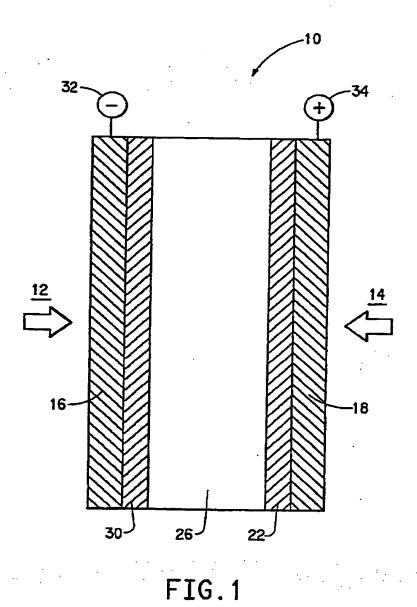
この実施例では、実施例1で用いたのと同じカチオン交換膜のポリマー内に無機のプロトン伝導体である二酸化チタンをインサイチューで沈砂させることでそれを膜内に分散させることを説明する。

上記スルホン化パーフルオロカーボンポリマーの片を54x74mmに切って (角を切断)、重量が1.105gであることを測定した後、20mlの1ープ ロパノールと5mlのHC(OCH3)3に浸漬することで水を除去する。次に、 これを約50℃に10分間温めた。次に、上記溶液を注ぎ出した。

次に、上記ポリマー片を5ml のn-プロパノールと1.5ml の  $(n-C_4H_9-O)$   $_4Ti$  から成る混合物に浸漬した。室温で1 時間後、  $(n-C_4H_9-O)$   $_4Ti$  を更に2.5ml 加えて上記片を更に1 時間浸渍した。

次に、上記溶液を注ぎ出した後、上記片を室温のメタノールで1-2秒間灌いだ。次に、この片を75℃の蒸留水に入れた。上記片はミルク色の堅い片に変化した。75-80℃で10分後、これを冷水で濯ぎ、それを拭き取った。これを吊して空気中で一晩乾燥させた。最終重量は1.44gで、重量が18%上昇しており、このことは、TiO2が有意量で充填されたことを示しており、従って燃料電池内でメタノールが移動する度合が低下するであろうことを示唆している

【図1】



【手統補正番】特許法第184条の8第1項 【提出日】平成9年4月9日(1997.4.9) 【補正内容】

#### 請求の範囲

- 1. 陽極が入っている陽極区分室、陰極が入っている陰極区分室、および上 配陽極区分室と陰極区分室の間に位置していで分離膜および電解質として働く膜 を含んでいて直接供給有機燃料で作動する燃料電池であって、上記膜が、カチオ ン交換基を有するポリマーを含んでいてその中に無機充填材が分散している燃料 電池。
- 2. 上記無機充填材が無機のプロトン伝導体である請求の範囲第1項の燃料 電池。
- 3. 上記無機のプロトン伝導体が粒子状の水和物および骨組状の水和物から 成る群から選択される請求の範囲第2項の燃料電池。
- 4. 上記無機のプロトン伝導体が二酸化チタン、錫および水素モルデナイト、ジルコニウムの酸化物および燐酸塩、およびそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第2項の燃料電池。
- 5. 上記無機のプロトン伝導体が少なくとも約10-4 S/cmの伝導率を示す請求の範囲第2項の燃料電池。
- 6. 上記膜の上記ポリマーが有する上記カチオン交換基がスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択される請求の範囲第1項の燃料電池。
- 7. 上記膜の上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて高度にフッ素置換されているポリマーを含む請求の範囲第1項の燃料電池。
- 8. 上記膜の上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボーンを含み、そして上記側鎖が、式ー(OCF2CFRf)a-OCF2

 $CFR'_fSO_3X$  [式中、 $R_f$ および $R'_f$ は、独立して、F、C1または炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、a=0、1または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属または $NH_f$ である] で表される請求

の範囲第7項の燃料電池。

- 9. 上記陽極または上記陰極の少なくとも1つが、触媒活性を示す導電性粒子の層で形成されていて、それが上記膜の表面に位置している請求の範囲第1項の燃料電池。
- 10. 該ポリマーが上記膜の大部分において実質的に金属触媒を含有していない請求の範囲第1項の燃料電池。
  - 11. 上記有機燃料がメタノールである請求の範囲第1項の燃料電池。
- 12. 分散している二酸化チタンを含有するカチオン交換膜を製造する方法 であって、

カチオン交換基を有するポリマーの膜を成形し、そして

上記膜内に二酸化チタンをインサイチュー沈禄で分散させる、ことを 含むが、上記膜内への上記分散を、

式 (RO) (Ti [式中、Rは炭素原子数が1から4のアルキル基である]で表される1種以上のチタンアルコキサイドを、式R'OH [式中、R'は炭素原子数が1から4のアルキル基である]で表される脂肪族アルコールに溶解させた溶液に、上記膜をこの膜が膨潤して膨張するに充分な温度で充分な時間浸漬し、そして

該膜内の該チタンアルコキサイドに水による加水分解を受けさせることで二酸化チタンを生じさせる、

ことを通して実施する方法。

- 13. 上記膜の上記ポリマーが有する上記カチオン交換基がスルホネート、 カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミ ドから成る群から選択される請求の範囲第12項の方法。
- 14. 上記膜の上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて 高度にフッ案置換されているポリマーを含む請求の範囲第12項の方法。
- 15. 上記膜の上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素パックボーンと式ー  $(OCF_2CFR_r)$   $_*-OCF_2CFR_r$   $_*SO_3X$  [式中、 $R_r$ およびR  $_*$ rは、独立して、F、C1または炭素原子数が1から10の完全フッ素置換ア

ルキル基から選択され、a=0、1 または2 であり、そしてXは、H、Yルカリ **企**属または $NH_4$  である] で表される側鎖を含む請求の範囲第1 2 項の方法。

16. 上記膜の大部分に金属触媒を実質的に含有させない請求の範囲第12 項の方法。

# 【国際調査報告】

	INTERNATIONAL SEAT	PCW		
	SEA	KCH REPORT	town al Application No	
ام من	SUPECATION OF SUBJECT MATTER		PCT/US 96/83894	
IPC 6	H91N8/19 C9835/22 H81M	8/82 H91M2/	16	
According	10 International Patent (Tam Santas 1990)			
R LIELD	to Interestable Patent Classification (IPC) or to both regions IS SEARCHED			
IPC 6	Sociamentation searched (classification system followed by ele- HG1M COSJ	márston symbold		
Document	shon starthed other than thatsamen documentation to the some	of that such accorning are a	ethodes on the fields searches	
Electrolist (	data best consisted during the spirituational search (name of &	CE base and, where price on	. scarch व्याच्या सारकी	
C DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Cerry'	Citation of document, such authorition, where appropriate, of	the relevant passesses	Relieved to class No.	
X	GB.A.1 534 359 (KURFHA CHENTO			
	See page 1, line 26 - page 2, claims 1-4; examples 1,7	1-11,18, 30,32-36		
×	US.A.4 873 752 (RAMP FLOYD LES February 1978	TER) 14	1.2. 8-10.30.	
	see column 5, line 52 - line 6 1-3.5; examples 5,7 see abstract	umn 5, line 52 - line 63; claims examples 5,7 itract		
	***	-/		
ļ	,			
	or documents are lessed as the continuation of larg C.	X Patent family	methers are hard the amost.	
	tyones of oted donements:  It definites the general state of the art which as not  red to be of personal relevance.		fished offer the arteramental filing date. I not in conflict with the application but	
	entering the improved no or after the interpretational	Trenten	List of Debut the strings manners	
CERTOO.	of which may throw ductor on promty classify or a cried to exchinch the publication date of another or other apout reason (as aposted)	arrelys an mount.	and appearing the goodstatest in fairer scients on much appearing the constitutional in	
Ober as Cherman	il referring to as eral disclosure, um, exhibition or	Ancienta e combi	nazioni garuni opatoris pi a bassos apriller ang a ten esta tuani opius, and theor- matori garuni est tuani opius, and theor- matori garuni est oriente unament	
	at published prior to the international filing feet but as he propriy date classed class completes of the extensional search	.e. secons numbe	of the same pascus family	
	August 1996		1 2. 03. 96	
	simg address of the ISA	Authorized officer	. C 37 30	
	European Prant Office, P.R. 3113 Patentiaes 2 NL - 2200 HV Ripmyk Ttl. (- 31-70) 342-300, Tx. 11 651 epo 24, Fax (+ 31-70) 345-3016	D'hondt,	. J	

INTERNATIONAL	SEARCH	REPORT
---------------	--------	--------

Inters al Appheaton No PCT/US 96/83884 C(COMMINO) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citabon of accument, with indication, where appropriate, of the relevant passages X CHENICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 14, 2 April 1979 1-5,8,9, 18 Columbus, Ohio, US abstract no. 105217, MURAYAMA NAOHIRO ET AL: "Ion exchanger" XP002010753 see abstract & JP.A.53 123 390 (TOKUYAMA SODA CO) 27 October 1978 X DATABASE WPI Section Ch, Week 8316
Derwent Publications Ltd., London, GB;
Class A85, AN 83-38131K
XP002010755 1,6-10 & JP.A.58 642 626 (ASAHI GLASS KK) , 12 March 1983 see abstract X CHENICAL ABSTRACTS. vol. 118, no. 2, 1,2,8,9, 11 January 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 9488, 19,28, 24-28 SUZUKI HABUKAZU ET AL: "Solid-electrolyte fuel cells XP002010754 see abstract 4 JP.A.84 218 267 (TOSHIBA CORP) 7 August PATENT ABSTRACTS OF JAPAN
vol. 811, no. 884 (E-468), 7 January 1987
L JP, A, 61 181878 (HITACHI LTD), 13 August X 1.19 1986, see abstract X AT.B.389 020 (SCHUETZ PETER DIPL ING DR) 10 October 1989 1,6-10, 15-17, 19,24-28 see page 7, line 48 - page 8, line 24; claims 1,2,12,13,17 see page 4, line 1 - line 10 EP,A.9 600 470 (ASAHI GLASS CO LTD) 8 June 31 1994 see page 5, line 17 - line 29; claims 1.4 X EP.A.9 379 372 (MHB JOINT VENTURE) 25 July 1,2 1999 see page 3. line 2 - line 19; claims 1,8,11 see page 4, line 40 - line 54 see page 5, line 41 - line 51 see page 6, line 1 - line 13 -/--Form PCT/ISA-218 sensimentate of second short (July 1997)

INTERNATIONAL	SEARCH	REPORT
---------------	--------	--------

A Application No PCT/US 96/03804 C.(Commission) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Cangusy Ottmos of document, seek indication, where appropriate, of the relevant passages EP.A.0 286 959 (DEPARTMENT OF ENERGY MINES AND) 30 December 1985 see column 5, line 1 - line 11; claims 1,4 X 1.2. 18-29 DE,A,32 10 096 (MAX PLANCK GESELLSCHAFT) 29 September 1983 see page 8, last paragraph; claims 1,6,19 X 1,2 SOLID STATE IDNICS, vol. 46, no. 1 / 02, 1 Hay 1991, pages 169-173, XP000243507 KJAER J: "SOLID STATE ELECTROLYTE HEMBRARES FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS" A see abstract A US.A.3 266 948 (PHILIP D. CAESAR) 16 August 1966 1-4. 19-22 see column 2, line 28 - line 45; claim 1

Parent document Publication date GE-A-1534359 06-12-78	JP-A- 511127B3 6 JP-B- 57642993 6 JP-C- 1232965 2 JP-A- 520935B8 1 JP-B- 58017493 6 JP-A- 52093997 2 JP-B- 58082971 1 JP-C- 11561B2	Publication care 13-05-83 13-05-83 15-19-76 17-89-82 19-11-85 12-01-77 17-04-83 17-10-83 14-01-77 19-01-83 15-07-83
GB-A-1534359 06-12-78	JP-C- 1154249 3 JP-A- 511127B3 3 JP-B- 57642993 6 JP-C- 1292968 2 JP-A- 526935B8 3 JP-B- 58617493 6 JP-C- 1179483 3 JP-C- 1179483 1 JP-A- 52693997 3 JP-B- 58692971 3 JP-C- 1155182	33-95-83 95-18-76 97-99-82 99-11-85 22-01-77 97-04-83 7-10-83 44-01-77 9-01-83
	JP-A- 511127B3 6 JP-B- 57942993 6 JP-C- 1292965 2 JP-A- 529335B5 1 JP-B- 58917493 6 JP-A- 52938997 2 JP-B- 58982971 1 JP-C- 11561B2	95-19-76 17-99-82 19-11-85 12-01-77 17-04-83 17-10-83 14-01-77 19-01-83
	JP-B- 57822993 6 JP-C- 1292969 2 JP-A- 52893588 JP-B- 58817493 6 JP-C- 1179483 JP-A- 52893997 JP-B- 58892971 JP-B- 58892971 JP-C- 1155182	77-99-82 9-11-85 2-01-77 7-04-83 7-10-83 4-01-77 9-01-83
,	JP-C- 1292969 2 JP-A- 52093588 1 JP-B- 58017493 6 JP-C- 1170483 1 JP-A- 52098997 2 JP-B- 58092971 1 JP-C- 1156182 1	9-11-85 2-01-77 7-04-83 7-10-83 4-01-77 9-01-83
·	JP-A- 52033589 JP-B- 58017493 JP-C- 1170483 JP-A- 52032997 JP-B- 58082971 JP-C- 1156182	2-01-77 97-04-83 7-10-83 84-01-77 9-01-83
	JP-B- 58917493 ( JP-C- 1170483 ] JP-A- 52032997 2 JP-B- 58982971 ] JP-C- 1156182 ]	97-04-83 -7-10-83 -84-01-77 -9-01-83
·	JP-C- 1179483 JP-A- 52038397 JP-B- 58882971 JP-C- 1156182	7-10-83 4-01-77 9-01-83
·	JP-A- 52898997 JP-B- 58882971 JP-C- 1156182	84-01-77 9-01-83
	JP-B- 58882971 JP-C- 1156182	9-01-83
	JP-C- 11551B2	
	AL-Y- 35073491 F	5-02-77
		9-10-82
		2-69-80
		7-19-76
		9-10-76
++-++	5E-A- 7683539 6	1-10-76
US-A-4873752 14-62-78		
2. 22 75		4-11-77
		3-02-79 3-12-76
		9-01-77
AT-B-389020 1G-1A-R9		
AT-B-389026 1G-19-89	NONE	
EP-A-0600470 £8-06-94		
60-00-94		0-09-94
	'	1 <i>-</i> 06-94
		1-05-94 8-03-95
EP-A-0379372 25-07-90		5 <del>-0</del> 2-91
		1-11-93
		1 <i>-</i> 05-94
		1-63-94
	JP-A- 2236906 1	9-69-96
EP-A-0286969 30-12-86	CA-A- 1262041 A	3-10-89
		9-61-87
		9-62-88
DE-A-3210096 29-09-83	JP-A- 58169868 0	6-1 <del>0</del> -83
-	1 20152000 G	0-10-63
·.		
	•	
•		

IN TE	RNATIONAL SEAL		12. Applicance No 1US 95/93894
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family tnember(s)	Publication
US-A-3266940	16-83-66	NONE	<del></del>
			•
•			

Parts PGT(SSAC)19 (passes Gassly Masses) (July LUE2)

# フロントページの続き

G, US

(51) Int.C1.7	識別記 <del>号</del>	FI		テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M	4/86	н
8/02			8/02	E
8/10			8/10	
// C08L 101:02				
(31)優先権主張番号	60/003, 736			
(32)優先日	平成7年9月14日(1995. 9. 14)			
(33)優先権主張国	米国 (US)			
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE,			
DK, ES, FI, 1	FR, GB, GR, IE, IT, L			
U, MC, NL, PT	r, se), ca, cn, jp, s			
C 11C				

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-175340 (P2003-175340A)

(43)公開日 平成15年6月24日(2003.6.24)

(51) Int CL	·	鐵別記号	•	FΙ			Ī	73-1*(参考)
B01J	47/12			B01	J 47/12		A	4D006
B01D	69/12			B01	D 69/12			5G301
	71/28				71/28			5H018
	71/32				71/32			5H026
	71/80				71/80			
			家館査審	有	請求項の数16	OL	(全 10 頁)	最終頁に絞く

(21)出顧番号 特膜2002-256633(P2002-256633)

(22)出夏日 平成14年9月2日(2002.9.2)

(31)優先権主張番号 2001-54158

(32) 優先日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(33)優先権主張国 韓国 (KR)

(71)出職人 399101854

コリア インスティテュート オブ サイ

エンス アンド テクノロジー

大韓民国、ソウル 136-130、スンプクー

ク, ハウォルコックードン 39-1

(72)発明者 ウォン ゾン オク

大韓民国 403-777 インチョン市 プピョング サンゴクドン ヒョンデ アバー

トメント 311-803

(74)代理人 100086586

弁理士 安宮 康男

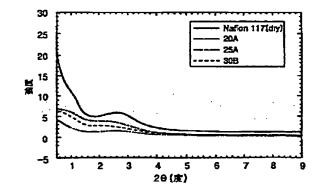
最終質に続く

# (54) 【発明の名称】 分配能がある水素イオン交換複合膜、複合溶液、その製造方法及びこれを含む燃料電池

#### (57)【要約】

【課題】本発明は分離能がある水素イオン交換複合膜、 複合溶液、その製造方法及びこれを含む燃料電池を提供 する。

【解決手段】本発明によるイオン交換複合膜は、バリヤー物質のクレーまたは有機化された有機クレーがイオン 伝導性高分子フィルムに分散されている構造を持ってい る。このようなイオン交換複合膜は、メタノールを選択 的に遮断しながらも水素イオン拡散には大きな低下を示 さない。また費用面においても有利な長所を持ってい る。したがって、本発明のイオン交換複合膜は、メタノ ールを燃料とする直接メタノール燃料電池に有用に使用 できる。



#### 【特許請求の銃照】

【請求項1】 バリヤー物質のクレーまたは有機化され た有機クレーがイオン伝導性高分子フィルムに分散され ているイオン交換複合膜。

【請求項2】 上記クレーまたは有機クレーがイオン伝 導性高分子フィルムのイオンチャンネルに挿入されてい ることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合

【請求項3】 上記クレーまたは有機クレーがイオン伝 導性高分子フィルムの表面にコーティングされているこ 10 なうことを特徴とする請求項9に記載の製造方法。 とを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項4】 上記クレーが、葉ろう石-滑石(pyr ophylite-talc)、モンモリロン石 (sm ectite) (montmorillonite), 蛭石(vermiculite)、イライト(illi te)、雲母 (mica) 、脆雲母グループ (brit tle mica group) を含む層状シリケート からなる群から選択される1種以上であることを特徴と する請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項5】 上記有機クレーが CH3 NH3 + C1 CH3 (CH2) 2 NH2 CH3 (CH2) 3 N H2, CH3 (CH2) 7 NH2, CH3 (CH2) 9 NH2, CH3 (CH2) 11 NH2, CH3 (C H2) 15 NH2, CH3 (CH2) 17 NH2, HO OC(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> NH<sub>2</sub>, HOOC (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub> N H<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>) 4 N<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) 17 NH(CH<sub>3</sub>), CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) <sub>17</sub> N<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>) B r-, CH3 (CH2) 11 N+ (CH3) Br-, (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>) Br<sup>-</sup>, C H<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) <sub>17</sub> N<sup>+</sup> (C<sub>6</sub> H<sub>5</sub>) CH<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>) 2 Br - CH3 (CH2) 17 N+ (HOCH2 CH 2) CH<sub>3</sub> Cl<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) <sub>14</sub> CH<sub>2</sub> (C<sub>5</sub> H5N+) Br-、H2N (CH2) 6NH2及びH2 N (CH2) 12 NH2 からなる群から選択される1種 以上の有機化剤によって有機化されたことを特徴とする 請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項6】 上記イオン伝導性高分子が分子構造内に スルホナート、カルボキシレート、ホスホナート、イミ ド、スルホンイミドまたはスルホンアミド基を一つ以上 持っていることを特徴とする請求項1に記載のイオン交 40 換複合膜。

【請求項7】 上記イオン伝導性高分子フィルムがナフ イオンまたはSSEBS (sulfonated po lystyrene-block-poly (eth ylene-ran-butylene) -block -polystyrene) フィルムであることを特徴 とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項8】 上記イオン交換複合膜が常温で1×10 -5 S/cm以上のイオン伝導度を持っていることを特 徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項9】 a) 既製造されたフィルム形態の膜を 溶媒に浸漬して膨潤させて、

- 上記膨潤された膜をバリヤー物質のクレーまたは 有機クレーの分散液に浸漬してクレーまたは有機クレー が分散された膜を得て、
- c) 得られた膜をイオン伝導性高分子溶液に浸けて自 己形成膜を形成する段階を含む請求項1によるイオン交 換複合膜の製造方法。

【請求項10】 上記b) 段階及びc) 段階を繰返し行

【請求項11】 a) イオン伝導性高分子溶液にクレ ーまたは有機クレーを添加して複合溶液を得て、

b) 得られた複合溶液を求める最終厚みに合うように フィルム形態に製造した後、溶媒を揮発させてフィルム 形態のイオン交換複合膜を製造する段階を含む請求項1 によるイオン交換複合膜の製造方法。

【請求項12】 a) イオン伝導性溶液にクレーまた は有機クレーを添加して複合溶液を得て、

b) 得られた複合溶液を既製造されたフィルム形態の イオン交換膜上にスプレーコーティングしてイオン交換 複合膜を製造する段階を含む請求項1に記載のイオン交 換複合膜の製造方法。

【請求項13】 下記のa)、b)及びc)を含む燃料・

- a) 陰極を含む陰極部
- b) 陽極を含む陽極部、及び
- c)上記陰極部及び陽極部の間に位置して絶縁膜及び電 解質膜として作用する請求項1ないし請求項8のいずれ か1項に記載のイオン交換複合膜。

【請求項14】 上記燃料電池がメタノールを燃料に使 用する直接メタノール燃料電池であることを特徴とする 請求項13に記載の燃料電池。

【請求項15】 イオン伝導性高分子溶液にクレーまた は有機クレーが分散された複合溶液。

【請求項16】 上記複合溶液が燃料電池用電極触媒を 追加に含むことを特徴とする請求項15に記載の触媒イ ンク製造用複合溶液。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は分離能がある水素イ オン交換高分子複合膜に関するものである。特に、燃料 電池中メタノールのような液体燃料電池に使用できる水 素イオン交換高分子複合膜に関するものである。

[0002]

【従来の技術】一般的に水素を燃料に使用する高分子電 解質燃料電池 (proton exchange me mbrane fuel cell: PEMFC) は、 エネルギー密度が大きいという長所を持っているが、水 素ガスの取扱に相当な注意を必要とし燃料ガスの水素ガ スを生産するためにメタンやアルコール等を処理するた

めの燃料改質装置等の附帯設備を必要とする問題点がある。それに比べて液体を直接燃料に使用する液体型燃料電池は水素に比べてエネルギー密度は低いが、燃料の取扱が相対的に容易で運転温度が低く、特に、燃料改質装置を必要としないため小型、汎用移動用電源に好適なシステムとして知られており、その代表的形態の直接メタノール燃料電池(Direct Methaonl Fuel Cell:DMFC)に関する研究が多く行われている。

【0003】DMFCは、水と混合されたメタノール等 10 の液体を燃料に使用するため燃料の取扱が容易で運転温度が低いため超小型化が可能であり、廃棄時環境公害物質になる1次及び2次パッテリーに代替するための最適動力源として注目を集めている。

【0004】メタノール(またはアルコール)を燃料極(anode)の燃料に使用し、空気を空気極(cathode)の燃料に使用するDMFCは、両極に電気反応を誘導するための触媒を含有し、両極間の水素イオン伝導性高分子膜とで構成されている。メタノールと水は、電気化学的に反応して燃料極で二酸化炭素、水素イオン及び電子を生成する。燃料極で生成された水素イオンは、電解質として作用するイオン交換高分子膜を酸性にしながら空気極に移動するようになる。燃料極で電気化学反応によって燃料から生成された電子は、外部回路に移動し、空気極では電解質を通して移動してきた水素イオン、酸素及び外部回路から供給された電子が電気化学反応によって水を形成する。反応全体としては、メタノールと酸素が反応して水と二酸化炭素を生成することになる。

【0005】DMFCに使用する高分子分離膜は、何よ 30 りも水素イオン伝導性が優秀でなければならず、電子伝 導性があってはならない。水素イオンの他の他分子(メタノール、水)の移動が少なくなくてはならず、ガス不 浸透性、形状安定性、化学的安定性及び機械的強度が大きくなくてはならない。DMFC用高分子膜に使用するのに好適な膜にするためには、イオン伝導度(Ion conductivity)が1~5×10<sup>-2</sup> S/c m、面抵抗は0.2~20cm²、運転温度は80~120℃で可能でなければならず、メタノール透過率がゼロまたは非常に少なくなくてはならない。 40

【0006】一般的に今まで使用されているイオン交換高分子膜には、PEMFC用イオン交換膜に使用されている、米園デュポン社のナフィオン(Nafion)の他に、ダウケミカルのXUS、ゴア&アソシエイツのゴア-セレクト、カナダのパラードアドバンストマテリアル社のBAM3G、日本の旭化成社のアシブレックス、旭硝子社のフレミオン、クロリンエンジニアズ社のブロダクトC、徳山曹遠社のネオスペーターF、ドイツのヘキスト等のフッ案系陽イオン膜と最近アルドリッチ社から市販されているダイス-アナリティク社のスルホン化

ポリスチレン-プロック-ポリ(エチレン-ランダム-ブチ レン)-プロック-ポリスチレン (sulfonated polystyrene-block-poly (ethylene-ran-butylene)block-polystyrene) (以下、「SS EBS」)がある。その中でも主に大量生産されてい て、特にイオン伝導度が優秀なナフィオン膜が現在まで DMF C分離膜に最も広く使用されている物質である。 【0007】しかし、既存の水素を燃料に使用する高分 子電解質燃料電池に比べて現在まで研究されたDMFC における主な問題点としては、燃料のメタノールが燃料 極から空気極に高分子膜をそのまま通過してしまうメタ ノールの「クロスオーパー (crossover)」の 問題点と商業的に利用するに値する経済的な高分子膜が 全世界的に開発されていない点があげられる。燃料のメ タノールは、高分子膜を透過して空気極と相互反応を起 こすと、空気極の電位が減少して電池電圧の損失を発生 するようになる。それだけではなく、このようなメタノ ールクロスオーバーは、燃料自体の莫大な損失をもたら しエネルギー効率を低めるようになる。したがってこの ような問題点を解決するDMFC用水素イオン交換膜に 対する研究が全世界的に活発に行われている趨勢であ

【0008】メタノールクロスオーバーを解決するための方法としては、金属酸化物を添加するか、複雑な過程を経てお互いに異なったイオン交換能を持った高分子物質を利用して多層膜を製造するか、層間に電極基板(electrode substrate)を添加する研究等が試みられているが、価格面や、効率面において大きな進展が見られなかった(US patent 6,059,943; USpatent 5,919,583, US patent 6,060,190)。【0009】

【発明が解決しようとする課題】DMFC用高分子電解質膜の研究に優先的に考慮されなければならないことは、水素イオン伝導度を維持しながらメタノールを効果的に遮断する方法を探すことである。この問題点を解決するために本発明は従来のメタノール選択性が無いイオン交換膜の問題点を解決した。すなわち、水と水素イオンは膜を通過させるが、メタノールを選択的に分離する選択分離膜を提供することを目的とする。つまり、高分子電解質膜表面や内部にメタノール移動を遮断するバリヤー物質を含み、メタノールの拡散経路を妨げて、効果的に塞ぐイオン交換高分子膜を開発することである。

【0010】本発明の他の目的は、既存のフィルム形態のイオン交換膜表面にコーティング可能で、膜の厚みを容易に調節できるパリヤー物質を含んだイオン交換複合溶液を提供することである。

【0011】本発明のまた他の目的は、PtやPt-Ruのような触媒と上記のパリヤーを含んでいる複合溶液

をイオン交換膜への塗布時に使用する触媒インク製造用 溶液を提供することである。

【0012】本発明のまた他の目的は、上記イオン交換 複合膜の製造方法を提供することである。

【0013】本発明のまた他の目的は、上記イオン交換 複合膜や複合溶液を含む燃料電池を提供することである。

#### [0014]

【課題を解決するための手段】本発明による水素イオン交換複合膜は、バリヤー物質のクレーまたは有機化され 10 た有機クレーがイオン伝導性高分子フィルムに分散されている構造を持っている。このような水素イオン交換複合膜は、燃料のメタノールのようなアルコールを選択的に寒ぐ分離膜として優れた性能を発揮できる。つまり、本発明の水素イオン交換複合膜は、電解質膜としての性能を大きく低下させることなくメタノールのクロスオーバー(または透過)を顕著に低めてDMFC用電解質膜として有用に使用できる。

【0015】 本明細書で「クレー(または有機クレー) が高分子フィルムに分散されている」と言うのは、クレ 20 ー(または有機クレー)が高分子フィルムの表面に分散さ れている場合を含むと同時に高分子フィルムの一部とし て高分子フィルムを形成する高分子マトリックス内に分 散されている場合を含む。前者の場合には、高分子フィ ルムをクレー(または有機クレー)が分散されている溶液 に浸けるかまたは高分子フィルムにクレーの分散液をス プレー等によってコーティングすることによって得られ る。後者の場合は、膨潤された高分子フィルムをクレー (または有機クレー)が分散されている溶液に浸けるかま たは高分子フィルムを形成する高分子溶液にクレー(ま たは有機クレー)を分散させた後にフィルムを製造する ことによって形成できる。メタノールクロスオーバーを 効率的に阻害する為には、フィルム形態の高分子マトリ ックス内部にクレーが含まれることが好ましく、イオン 交換膜のイオンチャンネルにクレーが含まれることがよ り好ましい。

【0016】 本発明でパリヤー物質として使用するクレーミネラルは、シリケート層状構造の粘土鉱物で、一

般的にシリカテトラヒドラル(hydral)シートとアルミナオクタヒドラルシートの組み合わせで成り立っていて、採取場所及び内部の陰電荷量の程度によって、葉ろう石-滑石(pyrophylite-tal c)、モンモリロン石(smectite)(montmorillonite)、姪石(vermiculite)、イライト(illite)、雲母(mica)、脆雲母グループ(brittle mica group)等に分類される。

【0017】クレーは、一般的に内部電荷の平衡を全体的に合わせるためにシリケート層間に交換可能な陽イオンと水分子を含んでいる。一般的に天然クレー(natural clay)の長さは、30~1000nmであり層状間隔が数nmの板形である。これの間隔を広げたりクレーの親油性を増大させたりする為にイオン性の官能基と親油性の官能基でできた有機化剤を利用した有機化された有機クレーが有/無機複合剤を製造する時に使用されるが、本発明はこれらの有機化された有機クレーを含む。層間が有機化された有機クレーは、有機物の層間浸透を容易にすると知られている。

【0018】また、クレー内部には一定電荷が存在し層間関隔は、非常に狭いが、水を選択的に伝達促進させる特性があるものと知られている。したがって、クレーまたは有機クレーは、メタノールの移動は阻害するが、クレーミネラル内部の電荷によって水素イオンの伝達には大きく影響を与えない。つまり、層状構造のバリヤーが良く分散されている本発明のイオン交換複合膜は、メタノールの透過は低下させるが、イオン伝達媒体の水の移動は、妨害しない効果が得られる。

【0019】クレーミネラルを含んでいる複合イオン交換膜を通過するメタノールの移動経路モデルを図1に示した。

【0020】表1は、結晶性クレーミネラルの分類を示したもので、これはクレーの例示的なものであり、本発明がこれに限定されるものではなく多様なクレーが本発明に応用可能である。

[0021]

【表1】

タイプ	式単位電荷	按	#1	化学的变理
1:1	~0	カオリナイト	カオリナイト	
1		姓較石	ハロイサイト	メタハロイサイト (無水)
	1		アンチゴライト	アメサイト(Fe <sup>2</sup> )
			温石柱	クロンステダイト
1		葉ろう石一滑石	葉ろう石	ミネソタアイト
1	<u> </u>	1	滑石	L
2:1	~0.25-0.6	モンモリロン石	モンモリロン石	パイデライト
ì	ŀ		サポナイト	ノントロナイト
1	j		ļ	ヴォルコンスキー石
1	1			ソーコナイト
1	~-0.5-0.9	蛭石	蛭石	ヘクトライト
	~0.3	イライト	イライト	
1	~1.D	盘母	白雲母	ソーダ重母
		İ	金雪母	<b>無食母</b>
	L			リシア霊母
ŀ	1	i	j	チンワルド世母
	~2.0	<b>数</b> 重母	真珠重母	
1	1	I	クリントナイト	
2:1:1	様々	母定石	ドンパサイト	
	1	1	スドーアイト	
1		1	苦土森泥石	
	1		クリノクロル	

【0022】表2は、シリケート層間距離を増加させる ために加える有機化剤の例を示したものである。表2の 化合物は、有機化剤の例をあげたものであって、本発明

がこれに限定されるものではない。

[0023]

【表2】

例をありたものであって、本先の 化学式	名称
CH_NH_*CI	<b>塩酸メチルアミン</b>
CH3(CH3)+NH4	プロピルアミン
CH_(CH_)_NH_	ブチルアミン
СН <sub>3</sub> (СН <sub>2</sub> ),МН <sub>2</sub>	オクチルアミン
CH-(CH-)*NH-	デシルアミン
CH2(CH2)11NH2	ドデシルアミン
CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> NH <sub>2</sub>	ヘキサデシルアミン
CH²(CH²)¹¹NH²	オクタデシル(又はステアリル)アミン
HOOC(CH <sub>2</sub> ),NH <sub>2</sub>	8ーアミノヘキサン酸
HOOC(CH <sub>2</sub> )11NH <sub>2</sub>	12ーアミノドデカン酸
(CHJ) M'CL	塩化テトラメチルアンモニウム
CH-(CH-)1-WH(CH-)	Nーメチルオクタデシルアミン
CH,(CH,),N'(CH,)Br	臭化オクタデシルトリメテルアンモニウム
CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> N <sup>2</sup> (CH <sub>2</sub> )Br <sup>-</sup>	臭化ドデシルトリメチルアンモニウム
(CH3(CH2)17)2N (CH3)Br-	臭化ジオクタデシルジメチルアンモニウム
CH2(CH2)12N (CFH2)CH2(CH2)FB-	臭化ジメチルベンジル
	オクタデシルアンモニウム
CH*(CH*)124_(HOCH*CH*)CH*CL	塩化ピス(2ーヒドロキシエチル)メチル
	オクタデシルアンモニウム
CH2(CH3)14CH2(C2H2N1)342 ·	1ーヘキサデシルビリジニウムプロマイド
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	1.6ーヘキサメチレンジアミン
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> NH <sub>2</sub>	1, 12ードテカンジアミン

【0024】上述した本発明のクレーミネラルを含むイオン交換複合膜は、多様な方法によって製造できる。その例としては、次の方法があげられる。

【0025】1) 既製造されたフィルム形態のイオン 50 子溶液にバリヤー物質のクレーまたは有機クレーを添加

交換膜にパリヤー物質のクレーまたは有機クレーを挿入 して製造する方法。

2) イオン交換膜を形成する物質のイオン伝導性高分 ユ際域に ベルセー物質のクレーキ たけ有様クレーを添加 して複合溶液を製造した後、これからイオン交換複合膜 を製造する方法。及び、

3) イオン交換膜を形成する物質のイオン伝導性高分子溶液にパリヤー物質のクレーまたは有機クレーを添加して複合溶液を製造した後、得られた複合溶液を既製造されたフィルム形態のイオン交換膜上にスプレーコーティングして分離能を持つ薄いイオン交換複合膜を製造する方法。

【0026】以下、これをより詳細に説明する。

1) 既製造されたフィルム形態のイオン交換膜にバリ ヤーを挿入させて製造する方法(図 2)。 既製造された フィルム形態の膜を溶かさないで良く膨潤させられる溶 媒を選定してフィルム形態のイオン交換膜を溶媒に浸渍 して膜を膨潤させる(溶液 A)。膜を膨潤させるのに選 定された溶媒や、選定された溶媒と相互作用があるもの や、または選定された溶媒を一定量含んで選択したバリ ヤー物質を良く分散させられる溶媒を1種以上含んだ混 合溶媒にパリヤー物質を良く分散させる(溶液 B)。膨 潤されたイオン伝導性膜をパリヤー物質が分散されてい る溶液(溶液 B)に浸渍して一定時間放置する。一定時 間経過後、溶液Bに浸漬されていた膜を取出し、浸漬に 使用した溶媒で洗った後、0.5~20wt%、好まし くは1.5~2wt%のイオン伝導性溶液(溶液C)に浸 して自己形成膜(self assembly mem brane)を形成させる。一定時間経過後、上の膜を 溶液Bに再び浸漬させた。上の方法を反復する。自己形 成膜が形成された膜を空気中に一定時間放置して自己形 成薄膜が乾いた後、3次蒸留水に浸しておく。

【0027】本発明で使用したイオン交換フィルム形態の膜は、スルホナート(sulfonate)、カルボ おキシレート(carboxylate)、ホスホナート(phosphonate)、イミド(imide)、スルホンイミド(sulfonimide)そしてスルホンアミド(sulfonamide)のようなイオン伝導性機能基を持っている任意のイオン伝導性高分子単独または2種以上の混合物が使用され、好ましくは、既存のナフィオンのようなフッ素系膜またはSSEBS等のような安定性とイオン伝導性が高い高分子膜が適切である。

【0028】膨潤剤に使用する溶媒は、イオン伝導性高 40 分子膜を溶かさずにこれを膨潤させる溶媒群から1種以 上選択する。

【0029】パリヤーに使用するクレーは、有機化されたクレーだけではなく有機化されていないクレーを含む群から選ばれた任意の1種以上で構成されるものであり、選択した高分子フィルムをよく膨潤させられる溶媒または混合溶媒に分散されるものを選択する。

【0030】自己形成薄膜製造時に使用される溶液C は、イオン伝導性特性を持つもので、使用されたイオン 伝導性フィルムと同じ組成または、相互作用があるイオ 50 ン伝導性高分子群から選定する。この方法で得られる複 合膜は、少量であるが、層状シリケートによって強度が 増加される。

[0031].2) イオン交換膜を形成する物質のイオ ン伝導性高分子溶液にパリヤーを加えて複合溶液を製造 した後、これからイオン交換複合膜を製造する方法。イ オン伝導性高分子溶液を製造して(溶液D)、パリヤー物 質のクレーがよく分散されている溶液を製造した後(溶 液E)、溶液Dに溶液Eを混ぜてよく混合し複合溶液を 製造する。本発明で使用したイオン伝導性高分子溶液 は、任意のイオン伝導性高分子1種以上から構成され、 この目的に合わせるためには、既存のナフィオンのよう なフッ素系高分子や、SSEBS等のようなイオン伝導 性特性を持つようにスルホン化または燐酸化されたもの のように陽イオン交換能を持つイオン等に置換された高 分子溶液が適切である。パリヤーに使用されるクレー は、有機化されたクレーだけではなく有機化されていな いクレーを含む群から選ばれた任意の1種以上で構成さ れるもので、選択した高分子溶液と相互作用があり、高 分子溶液をよく膨潤させられる溶媒に分散するものを選 択する。各々使用した溶媒は、選択したクレーを分散さ せながら合わせてイオン伝導性高分子溶液と相互作用が あるものか、それらの混合溶媒から選択する。得られた 複合溶液を、求める最終厚みに合うようにフィルム形態 に製造した後、溶媒を揮発してフィルム形態のイオン交 換複合膜を製造する。

【0032】3) イオン交換膜を形成する物質のイオン伝導性高分子溶液にバリヤー物質のクレーまたは有機クレーを添加して複合溶液を製造した後、得られた複合溶液を既製造されたフィルム形態のイオン交換膜上にスプレーコーティングして分離能を持った薄いイオン交換複合膜を製造する方法。

【0033】ここで、既製造されたイオン交換膜の例は、既存の商業化された膜の他にも前述したような膜を使用できる。

【0034】本発明はまた、上記イオン交換複合膜を含む燃料電池に関するものである。上記イオン交換複合膜は陰極を含む陰極部、陽極を含む陽極部の間に位置して電解質膜としての役割と分離膜としての役割を果たす。このような燃料電池に使用できる陰極部及び陽極部は、特別に制限されず、燃料電池分野で広く使用されていたものが応用できる。好ましくは、メタノールを有機燃料に使用する直接メタノール燃料電池に上記イオン交換複合膜が使用できる。

[0035]

【発明の実施の形態】次の実施例は、本発明をより詳細 に説明する為のものであって、本発明がこれによって限 定されるものではない。

[0036]

【実施例】 < 実施例 1 >高い純度のナトリウムモン

モリロナイト (sodium montmorillo nite) (Kunipia F, Kunimine Kogyo, Japan; Nao. 66 (OH) 4 Sis (Als. 34 Mgo. 66 ) 20) を3次蒸留水によく分散させて 1 wt%溶液を製造する。

【0037】ナフィオン117(DuPont)フィルムを3次蒸留水に浸けて膨潤させる。膨潤されたナフィオン117フィルムをサトリウムモンモリロナイトに一日浸ける。上のフィルムを取出し3次蒸留水でよく洗った後、1wt%のナフィオン溶液(アルドリッチ)に1時間浸けて自己形成薄膜を作る。上記の膜を再び1wt%のナトリウムモンモリロナイト溶液に一日浸けた後、上記の方法で自己形成薄膜を製造する。空気中で2時間乾かした後、3次蒸留水に浸漬させた後、イオン伝導度及びメタノール透過度を測定する。メタノール透過度は、10wt%のメタノール/3次蒸留水溶液を利用して膜を通過したメタノールの量をGCを利用して関定し、その結果を表3に示した。下記表3から分かるようにイオン伝導度の大きな減少無しにメタノール透過度は減少した。

[0038]

【表3】

	イオン伝導度 (S/on)	MaOH 透透度 (10 wt%, cm²/s)
比较例 (Nation 117)	3.2×10 <sup>-9</sup>	1.95×10 <sup>-4</sup>
実施例 1	31×10 <sup>-2</sup>	1.0×10 <sup>-7</sup>

【0039】 < 実施例 2~5 >実施例1と同じ方 法で色々な有機化されたクレー (Southern ク 30 レー、米国)を使用して膜を製造した。この時に使用し た溶媒は、水とジメチルスルホキシド (dimethy lsulfoxide) (DMSO) 及びトルエンの混 合溶媒(10:90)を使用した。10wt%メタノー ルの透過度を測定してその結果を表4に示した。イオン 伝導度の大きな減少無しにメタノール透過度は減少した か、または透過しなかった。 各試料のWAXS図を図3 に示した。一般的にCloisite 6A、15A、 20A、25A、30Bの層状間隔は、各々35.6、 33. 2、24. 7、18. 6、19. 0ÅでありWA 40 XSで示す2 $\theta$ 値は、大路 2°~5°である。ナフィ オンに入っているクレーミネラル等の2θ値は、その角 度で表れないものであることを考慮してみるとき、この ような結果は、ナフィオンの特性ピークの低い角度 (a ngle)に移動したのか、そうでなければ完全に規則 的な層間構造をなくしたものと考えられる。つまり、ナ フィオンに含浸されたクレー等は、その層間間隔がナフ ィオンの鎖等によって、層間距離が拡げられたのか(i ntercalation)、シリケート層等が剥離し

omposite) が形成されたものであると考えられる。

[0040]

【表4】

	クレー	イオン伝導度 (S/cm)	MeOH 透透度 (10 wt%, cm²/S)
実施例 2	Cloisite 6A	3.2 × 10 <sup>-2</sup>	6.6 × 10 <sup>-7</sup>
実施例 3	Cloisite 20A	3.1 × 10 <sup>-2</sup>	1.0 × 10 <sup>-7</sup>
実施例 4	Cloisite 25A	3.2 × 10 <sup>-2</sup>	透過無し
実施例 5	Cloisite 30B	8.2×10 <sup>-2</sup>	透過無し

【0041】< 実施例6~10 >実施例1と同じ方法でナフィオン115を利用して色々なパリヤー物質を加えて膜を製造し、その結果を表5に示した。

[0042]

【表5】

	クレー	イオン伝導度 (S/cm)	MeOH 透過度 (10 wt%, cm <sup>2</sup> /S)
比較例 2 (Nafion 115)	-	3.0×10 <sup>-2</sup>	1.50×10 <sup>-8</sup>
実施例8	Cloisite 6A	3.0×10 <sup>-3</sup>	透過無し
実施例7	Cloisite 20A	5.2×10 <sup>-3</sup>	2.5 × 10 <sup>-7</sup>
実施例8	Cloisite 25A	8.6×10 <sup>-4</sup>	透過無し
実施例9	Cloisite 30B	4.6×10 <sup>-2</sup>	1.0 × 10 <sup>-7</sup>
実施例10	Kunipia F	2.6×10 <sup>-2</sup>	2.7×10 <sup>-7</sup>

【0043】< 実施例11 > S S E B S 膜を製造後、1 w t %のクレー (DMSO: トルエン9:1) 溶液に含浸させた後、1 w t %のS S E B S 溶液で自己形成薄膜を形成させた後、膜の特性を測定した(装6)。

[0044]

【表6】

	21~	イオン伝導度	MeOH透過度		
	-JU-	(S/om)	(10 wt%, cm²/S)		
比較例3	-	1.6 × 10 <sup>-2</sup>	2.5×10 <sup>-6</sup>		
実施例11	Claisite 5A	1.6 × 10 <sup>-2</sup>	1.0 × 10 <sup>-7</sup>		

【0045】< 実施例12~17 >実施例4と同じ 方法でCloisite25Aの量を変化させながら膜 を製造してその特性を調査した(表 7)。

[0046]

【表7】

	溶放印の湿度		MeOH 透過度 (10 wtš, cm²/S)
实施例12	0.01	3.2 × 10 <sup>-2</sup>	1.0×10 <sup>-7</sup>
实施例13	0.1	3.1 × 10 <sup>-2</sup>	5.7×10 <sup>-6</sup>
実施例14	1	3.2 × 10 <sup>-2</sup>	透過無し
実施例15	3	3.0 × 10 <sup>-2</sup>	透過無し
実施例16	5	1.5 × 10 <sup>-2</sup>	透過無し
実施例17	10	9.5 × 10 <sup>-3</sup>	透過無し

イオンの鎖等によって、層間距離が拡げられたのか(i 【0047】< 実施例18 >5wt%ナフィオン溶 ntercalation)、シリケート層等が剝離し 液(アルドリッチ)にCloisite25Aを1wt% (exfoliation)ナノ複合体(nanoーc 50 混ぜて複合溶液を製造し、これを利用してフィルム形態 の膜を製造した後、溶媒を揮発させてイオン伝導性膜製造後、その特性を調査した。膜の厚みは $100\mu$ mで、10wt%のメタノールは透過しなかった。

【0048】 < 実施例 19>5 w t %ナフィオン溶液 (アルドリッチ) にCloisite 25 Aを3 w t %混ぜて膜を製造し、フィルム形態の膜を製造後、溶媒を揮発させてイオン伝導性膜を製造した後、その特性を調査した。 膜の厚みは 125  $\mu$  m で、 10 w t %のメタノールは透過しなかった。

【0049】 < 実施例20 > 実施例18と同じ方法で5wt%SSEBS溶液(アルドリッチ)を利用して複合溶液を製造後、フィルム形態の膜を製造してその特性を調査した。イオン伝導度は、SSEBSとほとんど登がなくメタノール透過度は10倍減少した。

【0050】 < 実施例21 > 実施例19と同じ方法で5wt%SSEBS溶液(アルドリッチ)を利用して複合溶液を製造後、フィルム形態の膜を製造してその特性を調査した。イオン伝導度は、SSEBSに比べて10%減少し、メタノール透過度は15倍減少した。

【0051】 < 実施例22 > 実施例18の溶液をナ 20 フィオン115上にスプレー塗布後、乾かした後、膜の 特性を調査した。イオン伝導度は変化なく、10wt% メタノールの透過度は21倍減少した。

【0052】< 実施例23 >実施例20の溶液を製造されたSSEBS膜上にスプレー塗布後、乾かした

後、膜の特性を調査した。イオン伝導度は変化なく、1 0wt%メタノールはほとんど透過しなかった。

#### [0053]

【発明の効果】本発明によるイオン交換複合膜は、メタノールを選択的に遮断しながらも水素イオンの拡散低下は防止でき、また費用面においても有利な長所を持っている。また、本発明から得られたバリヤー物質を含んでいるイオン交換高分子複合溶液は、厚み調節可能なイオン交換膜の製造だけではなく、既存の膜の表面コーティング剤及び触媒金属を塗布して製造する燃料電池の単位セル製造時の触媒インク溶液素材に使用するのに好適な効果を持っている。複合溶液かイオン交換膜の薄膜化は携帯用DMFCの大きさ及び重量を減少させる基本的な可能性を提示する。

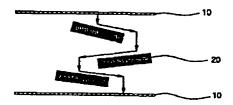
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 バリヤーを含んでいるイオン伝導性複合膜の メタノール透過モデルである。

【図2】 本発明の一つの実施例である水素イオン交換 複合膜製造時、スルホン基で成り立ったイオンチャネル を持っているナフィオンをモデルにクレーミネラルが含 浸される複合膜製造方法及び構造を示した説明図であ ス

【図3】 比較例(Nafion 117)と実施例3~5のWAXS図である。

【図1】

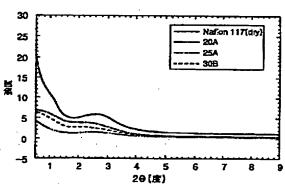


10 : イオン伝導性復合膜

20 : クレー(芸芸)または 有機化されたクレー(芸芸)

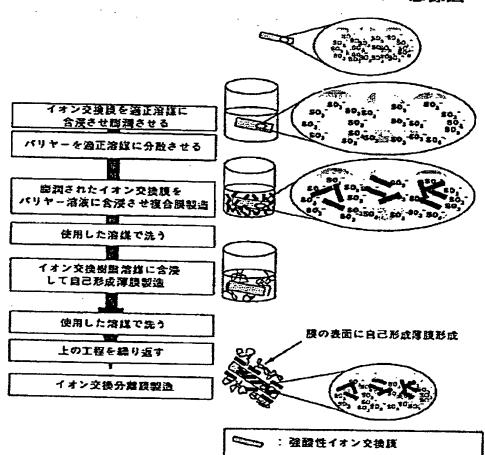
----:メタノールの透過経路

【図3】



【図2】

# イオンチャンネル想像図



: クレー(または) 有機化されたクレー

: イオン交換機器

### フロントページの続き

(51) Int.C1.7		識別記号	FI		ディコート・(参考)
ВО1Ј 3	9/20		B01J	39/20	A
					E
HOIB	1/06		H01B	1/06	A
H01M	4/86		H01M	4/86	В
1	8/02			8/02	P
	8/10			8/10	

(72)発明者 カン ヨン ス

大韓民国 139-795 ソウル市 ノウォン グ ジュンゲボンドン ライフ アパート メント 109-207

(72) 発明者 オ イン ファン

大韓民国 139-798 ソウル市 ノウォン グ ジュンゲポンドン シンアン アパー トメント 101-803

(72)発明者 ハ フン ヨン

大韓民国 139-893 ソウル市 ノウォン グ サンゲ1ードン ヒョンデ アパート メント 202-1408

(72)発明者 チョ サン ウク

大韓民国 130-772 ソウル市 ドンデム ング ゼギルドン ハンシン アパートメ ント 105-2002 (72) 発明者 ソン ジ ウォン

大韓民国 132-773 ソウル市 ドボング サンムン2-ドン サムイクセラミック

アパートメント 114-905

(72) 発明者 ジョン ブム ソク

大韓民国 136-130 ソウル市 ソンブッ グ ハウォルゴクドン カイスト アパー トメント A-202

トメント A-202

Fターム(参考) 4D006 GA41 MA03 MA06 MA13 MB06

MC22X MC24X MC28X MC58 MC74 MC82 MC90 NA17 NA45 NA54 NA61 PB27 PC80

5G301 CA30 CD01 DE10

5H018 AA07 AS07 BB12 DD08 FE03

EE18

5H026 AA08 BB03 CX05 EE11 EE17

EE19 HH06

ヘルダーリンシュトラーセ 11

(19) 日本国特許厅(1	(12)公 表 特	(12) 公 表 特 許 公 報 (A) (11) (43) 公表日 平成16		
(51) lnt.C1.7	F1			テーマコード (参考)
CO8G 81/00	COSG	81 /00	•	4D006
BO1D 53/22	BOID			4F071
BO1D 61/02	BOID			4 J 002
BO1D 61/24	BOID			4 J O 3 1
BO1D 61/36	BO1D	61/36		5H026
	李章 李	請求 予備領	李請求 未請求	
(21) 出歷香号	特顧2002-505894 (P2002-505894)	(71) 出題人	502023815	
(36) (22) 出題日	平成13年5月21日 (2001.5.21)			ィテート ステュットガルト
(85) 超訳文提出日	平成14年1月21日 (2002.1.21)	j		0049 ステュットガルト
(86) 国際出題音号	PCT/EP2001/005826	i		ュトラーセ7
(87) 国際公開番号	W02002/000773	(74) 代理人	100072051	
(87) 国際公開日	平成14年1月3日 (2002.1.3)		弁理士 杉村	英作
(31) 優先程主張哲号		(72) 発明者	ヨヒェン ケ	
(32) 優先日	平成12年5月19日 (2000.5.19)			3760 オストフィルダー
(33) 優先權主張国				ンヴェーク 11
(31) 優先權主張番号 (32) 優先日		(72) 発明者		•
(33) 侵先楼主張国	平成12年11月2日 (2000.11.2)			0569 ステュットガルト
のり食だ様土及国	ドイツ (DE)	()	(呑地なし)	
	,	(72) 発明者	タンチーー	<del>-</del> -
		-	ドイツ国 69	9469 ヴァインハイム

(54) 【発明の名称】スルフィナートアルキル化を介した共有結合架積ポリマーおよびポリマー膜

### (57)【要約】

本発明は、以下の官能基:(M=ハロゲン(F, Cl, Br, I)、OR、NR<sub>2</sub>;R= アルキル、ヒドロキシアルキル、アリール;(Me=H、Li、Na、K、Cs、または 他の金属陽イオンもしくはアンモニウムイオン):a)陽イオン交換基の前駆体:SO₂ Mおよび/またはPOM<sub>2</sub> および/またはCOM、b) スルフィナート基SО<sub>2</sub> Меを有 することができ、以下の有機化合物: a ) スルフィナート基SO₂ Meと反応することに より、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜(Y=架橋)、X=ハロ  $\mathcal{F} \mathcal{V}$  (F, CI, Br, I), OR, Y=- (CH<sub>2</sub>), -; - $\mathcal{F} \mathcal{V} - \mathcal{V} \mathcal{V} -$ ; - (CH  $_2$ )  $_x$  ーアリーレンー;  $_-$  (C  $_2$  ) ーアリーレンー(C  $_2$  )  $_-$  、  $_x$  = 3  $_-$  1 2):ポ リマーーS $O_2$  - Y - S  $O_2$  - ポリマー中に存在する、二官能性、三官能性、または<u>オリ</u><u>ゴ官能性(origofunctional)</u>ハロアルカンまたはハロ芳香族、および/ または b) -方(ハロゲン)がスルフィナート基SO2Meと反応し、他方(-NHR) がSO₂M-基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ ポリマー膜: ポリマー-SO $_2$ - (CH $_2$ )  $_*$ -NR-SO $_2$ -ポリマー中に存在する、 以下の基:ハロゲンー( $CH_2$ )。-NHRを含む化合物、および/またはc)スルフィ ナート基SO₂Meと反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレン ド/ポリマー膜: ポリマー $-SO_2-NR-(CH_2)_x-NR-SO_2-ポリマー中に$ 存在する、以下の基: $NHR-(CH_2)_x-NHR$ を含む化合物を用いて共有結合する ことができる、1つまたは複数のポリマーからなる共有結合架橋ポリマーまたはポリマー 膜に関する。

### 【特許請求の範囲】

### 【請求項1】

任意選択的に以下の官能基:(M=ハロゲン(F, Cl, Br, I)、OR、NR $_2$ ; R=アルキル、ヒドロキシアルキル、アリール;Me=H、Li、Na、K、Cs、または他の金属陽イオンもしくはアンモニウムイオン):

a) 陽イオン交換基の前駆体: SO $_2$  Mおよび/またはPOM $_2$  および/またはCOM、b) スルフィナート基SO $_2$  Me

を有し、以下の有機化合物:

- a) スルフィナート基SO $_2$  Me と反応することにより、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜(Y=架橋)、X=ハロゲン(F、Cl、Br、I)、OR、Y=-(CH $_2$ ) $_x$ -;-アリーレン-;-(CH $_2$ ) $_x$ -アリーレン-;-(CH $_2$ )-、x=3~12):ポリマー-SO $_2$ -Y-SO $_2$ -ポリマー中に存在する、二官能性、三官能性、またはオリゴ官能性(origofunctional)ハロアルカンまたはハロ芳香族、および/または
- b) 一方(ハロゲンー)がスルフィナート基SO $_2$  Meと反応し、他方(-NHR)がSO $_2$  M-基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜:ポリマー-SO $_2$  -(CH $_2$ ) $_x$  -NR-SO $_2$  -ポリマー中に存在する、以下の基:ハロゲン-(CH $_2$ ) $_x$  -NHRを含む化合物、および/または
- c)  $SO_2$  Me 基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜:ポリマー  $SO_2$  NR-  $(CH_2)_x$  NR-  $SO_2$  ポリマー中に存在する、以下の基: NHR-  $(CH_2)_x$  NHR を含む化合物と共有結合することができる、1 つまたは複数のポリマーを含む共有結合架橋ポリマーまたは共有結合架橋ポリマー膜。

### 【請求項2】

以下のポリマー:

- a) 少なくともSO<sub>2</sub> M基を含むポリマー、
- b) 少なくともSO<sub>2</sub> Me基を含むポリマーから構成されることを特徴とする、請求項1 に記載の共有結合架橋ポリマープレンドまたはポリマープレンド膜。

#### 【請求項3】

以下の基:SO₂M基およびSO₂Me基を含むポリマーからなることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜

### 【請求項4】

官能基を有する基材ポリマーがポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、またはこれらの化合物の少なくとも1つを含むコポリマーからなる群から選択されることを特徴とする、請求項1~請求項3のいずれか1項に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

#### 【請求項5】

基材ポリマーとして、以下のポリマー:ポリスルホン、ポリフェニレンエーテル、またはリチウム化することができる他のポリマーが好ましいことを特徴とする、請求項1~請求項4のいずれか1項に記載の共有結合およびイオン結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

### 【請求項6】

架橋剤としてハロゲンー( $CH_2$ )、 ーハロゲンまたはハロゲンー $CH_2$  ーフェニレンー  $CH_2$  ーハロゲン( $x=3\sim12$ 、ハロゲン=F、CI、Br、I)が好ましいことを特徴とする、請求項  $1\sim$  請求項 5 のいずれか 1 項に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

### 【請求項7】

前記ポリマー/ポリマー(ブレンド)膜のSO₂M基および/またはPOM₂基および/ またはCOM基が、以下の後処理(硬化)工程:

- a) T=RT-95℃での1~50重量%のアルカリ水溶液、
- b) T=RT-95℃での完全に脱塩した水、
- c) T=RT-95℃での1~50重量%の鉱酸水溶液、
- d) T=RT-95℃での完全に脱塩した水、

によって陽イオン交換基 $SO_3$  Me および/または $PO_3$  Me  $_2$  および/またはCOOM e (Me = H、Li、Na、K、Cs、または他の金属陽イオンまたはアンモニウムイオン) に加水分解されるが、1 つまたは複数の前記硬化工程を任意選択的に省略することができることを特徴とする、請求項1 ~請求項6 のいずれか1 項に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

【請求項8】

前記ポリマーをN, Nージメチルホルムアミド(DMF)、N, Nージメチルアセトアミド(DMAc)、Nーメチルピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、またはスルホラン(sulfolane)からなる群から選択される双極性非プロトン性溶媒中に同時または連続して溶解後、架橋剤を添加し、前記架橋剤を撹拌によって前記ポリマー溶液中で均一に分散させ、前記ポリマー溶液を濾過して脱気し、前記ポリマー溶液を薄膜として基板(ガラスプレート、金属プレート、織物、不織布など)上に広げ、前記溶媒を80~130℃での加熱または低圧または循環エアドライヤーによって除去し、前記ポリマーフィルムを任意選択的に基板から剥離し、前記ポリマーフィルムを以下の工程:

- a) T = R T 9 5 ℃での 1 ~ 5 0 重量%のアルカリ水溶液、
- b) T = R T 9 5 ℃での完全に脱塩した水、
- c) T=RT-95℃での1~50重量%の鉱酸水溶液、
- d) T=RT-95℃での完全に脱塩した水によって硬化するが、1つまたは複数の前記 硬化工程を任意選択的に省略することができることを特徴とする、請求項1~請求項7の いずれか1項に記載の共有結合架橋ポリマー、ポリマーブレンド、またはポリマーブレン ド膜の調製法。

#### 【請求項9】

電気化学的経路でエネルギーを産出するために、請求項1~請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

### 【請求項10】

0~180℃の温度での膜燃料電池(水素または直接メタノール型燃料電池)の構成要素 としての、請求項1~請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

### 【請求項11】

化学電池において、請求項1~請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

### 【請求項12】

二次電池において、請求項1~請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

#### 【請求項13】

電解槽において、請求項1~請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

### 【請求項14】

ガス分離法、浸透気化法、膜抽出、逆浸透法、電気透析法、および拡散透析法などの膜分離工程において、請求項1~請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

### (第2部) 【請求項15】

1 つまたは複数のポリマーおよびテクトシリケートおよび/またはフィロシリケートを含み、存在する前記テクトシリケートおよび/またはフィロシリケートは官能基が導入されていても導入されていなくても良く、

前記ポリマーは、以下の官能基(M=ハロゲン(F、Cl、Br、I)、OR、NR2; R=アルキル、ヒドロキシアルキル、アリール; Me=H、Li、Na、K、Cs、また

10

20

は他の金属陽イオンまたはアンモニウムイオン):

- a) 陽イオン交換基の前駆体: SO<sub>2</sub> Mおよび/またはPOM<sub>2</sub> および/またはCOM、
- b) スルフィナート基SO₂ Me

を有することができ、以下の有機化合物:

a) スルフィナート基SO $_2$  Meと反応することにより、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜(Y=架橋)、X=ハロゲン(F、Cl、Br、l)、OR、Y=-(CH $_2$ ) $_x$ -;-アリーレンー;-(CH $_2$ ) $_x$ -アリーレンー(CH $_3$ ) $_x$ -アリーンンー(CH $_3$ ) $_x$ -アリーンンン(CH $_3$ ) $_x$ -アリーンン(CH $_3$ ) $_x$ -アリーンン(CH $_3$ ) $_x$ -アリ

b) 一方(ハロゲンー)がスルフィナート甚 $SO_2$  Meと反応し、他方(-NHR)が $SO_2$  M-基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜:ポリマー $-SO_2$  - ( $CH_2$ )、 $-NR-SO_2$  - ポリマー中に存在する、以下の基:ハロゲン-( $CH_2$ )、-NHRを含む化合物、および/または

c)  $SO_2$  Me基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜:ポリマー $-SO_2$   $-NR-(CH_2)$   $_x$   $-NR-SO_2$  -ポリマー中に存在する、以下の基:  $NHR-(CH_2)$   $_x$  -NHRを含む化合物と共有結合することができるという点で特徴づけられる、共有結合架機複合ポリマーまたは共有結合架構複合ポリマー膜。

### 【請求項16】

以下のポリマー:

a) 少なくともSO₂M基を含むポリマー、

b) 少なくともSO₂ M e 基を含むポリマーから構成されることを特徴とする、請求項 1 5 に記載の共有結合架橋ポリマープレンドまたはポリマープレンド膜。

### 【請求項17】

以下の基: $SO_2$  M基および $SO_2$  Me基を含むポリマーからなることを特徴とする、請求項15 または請求項16 に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマープレンド膜。

【発明の詳細な説明】

#### [0001]

(技術分野) 本発明は、スルフィナートアルキル化を介した共有結合架橋ポリマーおよびポリマー膜に関する。

[0002]

(背景技術) 本出願明細書の執筆者は、スルフィナート基を含むポリマー、ポリマーブレンド、およびポリマー(ブレンド)膜のアルキル化反応に基づく、共有結合架橋アイオ n p e r g e r : 「V e r n e t z u n g v o n m o d i f d i z i e r t e n g i n e e r i n g T h e r m o p l a s t e n J 、ドイツ特許第196223337.7号(出願日:1996年6月4日)、ドイツ特許庁(1997)、「R e t i c u u u x T h e r m o p l a s t i q u e s I n d u u x t i e l s M o d i f i e s J 、1997年3月30付けのフランス特許 F 9706号)。共有結合網状構造の利点は、高温でさえも加水分解により解を表示すことでより、上記発明に記載のイオン伝導物質、共有結合架橋ポリマー、および水子が形成の不利な点は、膜形成におけるスルフィナート基のアルキル化時に疎水性網状構造が水ので、不均な点は、膜形成におけるスルフィナート基のアルキル化時にであり、この疎水性網状構造はイオン伝導性ポリマー(ブレンド)成成ホースルマー・ポリマーーSOs M e)と部分的に相溶性がないので、不均一なポリマー(ブレンド)形態になり、機械的安定性が減少し(乾燥により脆化する)、スルフィナート相とスルホネート相が部分的に分離し完全な架橋が阻害される。

00031

(発明の開示)従って、本発明の目的は、共有結合架橋ポリマー (ブレンド) 成分がイオ

10

20

ン伝導性ポリマー (ブレンド) 成分と十分に相溶している新規の共有結合架橋ポリマー/ 膜を提供することにある。

【0004】この目的は、請求項1に記載の膜を得ることによって達成される。

さらに、本発明の方法がこの目的に加わる。

それに対して、以下の官能基:

・スルフィナート基-SO<sub>2</sub>Me

・スルホクロリド基および/または陽イオン交換基の他の前駆体

を含むポリマーを含むポリマー溶液を調製する。さらに、二官能性またはオリゴ官能性(origofunctional)アルキル化架橋剤(典型的には、α,ωージハロアルカン)および任意選択的に第2級ジアミン架橋剤NHRー(CH2)、一NHRを、ポリマー溶液に添加する。スルフィナート基のアルキル化および任意選択的にポリマー中に存在するスルホハロゲニド基とジアミン架橋剤の第2級アミノ基との反応を介したスルホンアミドの形成により溶媒を蒸発する際のに膜を形成する間に共有結合架橋が形成される。膜を形成後に膜を酸性および/または塩基性および/または中性水溶液で後処理する間に、陽イオン交換基の前駆体が加水分解されて陽イオン交換基が形成される。

【0005】本発明の複合物は以下の官能基を有するポリマーからなる。 膜調製後で、且つ加水分解前では、

- a) ポリマー-SO2-Y-SO2-ポリマー、
- b) ポリマー-SO2-Y'-NR-SO2-ポリマー、
- c) ポリマー-SO<sub>2</sub> -NR-Y''-NR-SO<sub>2</sub> -ポリマー、加水分解後では、
- ·-SO<sub>3</sub> M-、-PO<sub>3</sub> M<sub>2</sub> -、-COOM基、
- ・上記の架橋。

陽イオン交換ポリマー前駆体との混合物中のスルフィナートポリマーの共有結合架橋により、ブレンド段階でより良好に混合されるので架橋度が高くなり、陽イオン交換ポリマーおよび重合体スルフィナートから作製される共有結合架橋ポリマー(ブレンド)フィルムと比較して得られたポリマーフィルムの機械的安定性はより向上する。ポリマーの網状構造中の陽イオン交換基の前駆体と反応するアミノ基を含む架橋成分の組み込みを制御することにより、機械的特徴がさらに改良される。 【0006】

(実施例)本発明を、以下の2つの実施例でさらに詳細に例示する。使用した成分の重量 /体積を、表1に示す。

【0007】膜悶製の説明。スルホクロル化PSU Udel(商標名)(ICE=1.8meq SO2C1/g)およびPSUSO2Li(ICE=1.95meq SO2Li/g) およびPSUSO2Li(ICE=1.95meq SO2Li/g) (ポリマーの構造については図2を参照のこと)を、N-メチルピロリジノン(NMP)に溶解する。次いで、 $\alpha$ ,  $\omega-ジョードブタンを架橋剤溶液に添加する。15分間撹拌後、溶液を濾過して脱気する。ポリマー溶液の薄膜をガラスプレート上にナイフコーターでコートした。ガラスプレートを減圧乾燥オープンにおき、700から最終的に15mbarの低圧の80~130℃の温度で溶媒を除去する。フィルムを乾燥オープンから取り出し、冷却する。ポリマーフィルムを水中でガラスプレートから剥離し、10%塩酸中で加水分解/最初に後処理し、それぞれの水を60~90℃で24時間完全に脱塩する。$ 

【0008】2. 反応物質の使用量および結果の特徴 【表1】

20

30

. .

膜	NMP	PSU-SO <sub>2</sub> C1	PSU-SO <sub>2</sub> Li	架構剤	IEC	序酒	R <sub>sp</sub> H+
124	(g)	(g)	(g)	[ml]	[meg/g]	[%]	[Qcm]
w 2 10	10	1	1	0.3	0.2	19.3	337.6
w z 13	10	1	0.4	0.12	0.85	18.3	15.2
w z 14	10	1	0.3	0.09	0.56	8.6	62.6
w z 15	10	1	0.2	0.06	0.7	13	36.14
w z 16	10	1 *	1*	0.3	0.75	11.7	31.6

10

20

\* 2SO<sub>2</sub>C1基/PSU繰返しユニット

[0009]

(第2部) 共有結合架構複合膜

(先行技術) さらなる出願を基礎とする本発明は、ドイツ特許出願DE 10024575.7 (Kovalent vernetzte Polymere und Polymermembran via Sulfinatalkylierung) の継続出願または変更に関する。このドイツ特許の先願DE 10024575.7の内容は、参照して本明細書中に取り込むことを明示する。

【0010】この上記特許出願の生成物および方法は、それぞれ以下の不利益を有する。 【0011】記載の方法によって調製された膜については、水素燃料電池における操作に含水ガスがさらに必要である。ガスが湿っていない場合、膜は乾燥し、プロトン伝導性が大幅に減少する。

【0012】この問題を解決するために、本出題は、親出題に従って、特に共有結合網状構造に任意選択的に官能基が導入されたテクトシリケートおよびフィロシリケートの組み込みを提案する。

【0013】親出願は、共有結合網状構造へのポリマーの組み込みのみを記載している。官能基導入フィロシリケートおよび/またはテクトシリケートを使用する場合、驚くべきことに、低分子量官能基を有し且つフィロシリケートおよび/またはテクトシリケートおよび/またはテクトシリケートおよび/またはテクトシリケートおよび/またはテクトシリケートおった。とれた化合物は、特に水素燃料電池で使用される場合、膜の使用時に放出しないか、穏やかにのみ放出することが見出された。これにより、膜の機械的特徴を非常に悪化させやかにのみ放出することが見出されたより、膜の機械的特徴を非常に悪化さるであることが可能となる。イオン伝導性基の濃度が増加する。従って、極端な場合、共有結合網状構造中に封入されて、本で、大きなでは、大きない、大きない、大きない、大きない、大きないる。

【0014】したがって、本発明は、膜の乾燥および膜内のイオン伝導性基の数の限定という問題を解決する。

【0015】したがって、本発明の目的は、湿らせていないかわずかしか湿らせていないガスの使用時でさえプロトン伝導性を示す新規の共有結合架橋ポリマー/膜を提供することにある。さらに、さらなる目的は、産業的に有用な期間膜中に残存するように共有結合網状構造にカップリングされた低分子量の官能基導入化合物を組み込むことにある。

【0016】さらに、本発明の方法は、この目的を解決するのを支援する。

[0017]

(発明の説明)以下の文章は、親特許出顧DE10024575.7を詳細に示す。ポリマーおよび官能基導入テクトシリケートおよび/またはフィロキシリケートおよび任意選択的に低分子化合物を含む適切な溶媒、好ましくは非プロトン性溶媒溶液の混合物を調製する。

【0018】混合物は、ポリマーおよび以下の基を含む:

- ・スルフィナート基SO₂Me(Meは1価または多価金属陽イオン)、
- ・スルホクロリド基および/または他の陽イオン交換基の前駆体。

さらに、二官能性またはオリゴ官能性(origofunctional)アルキル化架橋剤(典型的にはα,ωージハロアルカン)および任意選択的に第2級ジアミン架橋ジアミンNHRー(CH2)、-NHRを混合物、好ましくはポリマー溶液に添加する。スルフィナート基のアルキル化および任意選択的なポリマー中に存在するスルホハライド基のジアミン架橋剤の第2級アミノ基との反応を介したスルホンアミドの形成によって溶媒を蒸発させ、膜形成中に共有結合架橋が形成される。巻く形成後、酸性および/または塩生および/または中性水溶液による膜処理において、イオン交換基の前駆体は加水分解および酸化されて、イオン交換基を形成する。

【0019】本発明の複合物は、以下の官能基を有するポリマーからなる。 膜 調製後で、 且つ加水分解前では、

・SO $_2$  Mおよび/またはPOM $_2$  および/またはCOM (M=ハロゲン (F、C1、Br、I)、OR、NR $_2$ ; R=アルキル、ヒドロアルキル、アリール)、・架橋:

- a) ポリマー SO<sub>2</sub> Y SO<sub>2</sub> ポリマー、 任意選択的に
- b) #y -- so2 Y' NR so2 #y -.
- c) ポリマー-SO<sub>2</sub> -NR-Y''-NR-SO<sub>2</sub> -ポリマー、加水分解後では、
- · S O 3 M 、 P O 3 M 2 、 C O O M 基、
- ・上記の架橋。

官能基導入フィロシリケートおよび/またはテクトシリケートの存在下でのイオン交換ポリマー、特に、陽イオン交換ポリマーの前駆体と混合したスルフィナートポリマーを共有結合架橋することにより、ブレンド相が良好に混合され、架橋度もより高くなるので、得られたポリマーフィルムは陽イオン交換ポリマーおよび重合体スルフィナートから作製された共有結合ポリマー(ブレンド)フィルムと比較して機械的安定性がより高い。ポリマー網状構造への陽イオン交換基の前駆体と反応するアミノ基を有する架橋成分の封入の制御により機械的特徴がさらに改良される。

【0020】 膜形成中の共有結合網状構造への官能基導入テクトシリケートおよび/またはフィロシリケートの組込みにより、膜の水分保持能力が増加する。官能基導入テクトシリケートまたはフィロシリケートの表面から突出した官能基により、その機能性に関する 膜の特徴がさらに変化する。

【0021】無機充填剤の説明。無機活性充填剤は、モントモリロナイト、スメクタイト、イライト、海泡石、パリゴルスカイト、白雲母、アレバルダイト(allevardite)、アメサイト(amesite)、ヘクトライト(hectorite)、タルクトライト(fluorohectorite)、サポナイト、ベデライト(beidelite)、ノントロナイト(nontronite)、ステベンサイト(stevensite)、ベントナイト、マイカ、バーミキュライト、フルオロバーミのはまとができる。サポカートである。フィロシリケートのブレンドベースのフィロシリケートである。フィロシリケートの見聞を剥離するか、架橋することができる。モンモリロナイトが特に好ましい。フィロリケートの重量比は、好ましくは1~80重量%、より好ましくは2~30重量%、最も好ましくは5~20重量%である。

官能基導入充填材、とくhにベイデライト系及びベントナイトのゼオライト及び部材が唯一のイオン伝導性成分である場合、その重量比は通常5~80重量%、好ましくは20~70重量%、最も好ましくは30~60重量%である。

【0022】官能基導入フィロシリケートの説明。用語「フィロシリケート」は、通常、 $SiO_4$ 四面体が二次元で無限大に網状構造に接続されたシリケートを意味する。(陰イオンの実験によるう形態は( $SiO_2O_5^2$ )。である)。単層膜は、その間に存在する陽イオン(天然に存在するフィロシリケートでは、通常、Na、K、Mg、A1、または/およびCa)によって互いに連結している。

10

20

20

【0023】用語「脱アミノ化官能基導入フィロシリケート」は、いわゆる官能基導入剤との反応によって最初に層間の距離が増すフィロシリケートと理解される。このようなシリケートの脱アミノ化前の層の厚さは、好ましくは5~100Å、より好ましくは5~50Å、最も好ましくは8~20Åである。層間の距離の増加させる(疎水化)ために、フィロシリケートを(本発明の複合物の生成前に)しばしばオニウムイオンまたはオニウム塩と呼ばれるいわゆる官能基導入疎水化剤と反応させる。

【0024】フィロシリケートの陽イオンを、有機官能基導入疎水化剤と置換することによって所望の層間距離が得られるが、この距離はフィロシリケートに組み込まれる反応性官能基導入分子またはポリマーの種類に依存し、有機残基の種類によって調整することができる。

【0025】金属イオンまたはプロトンの交換を、完全または部分的に行うことができる。金属イオンまたはプロトンの完全な交換が好ましい。金属イオンまたはプロトンの交換量を、通常、1gのフィロシリケートまたはテクトシリケートあたりのミリ当量(meq
)で示し、これをイオン交換容量という。

【0026】少なくとも0.5meq/g、好ましくは $0.8\sim1.3meq/g$ の陽イオン交換容量を有するフィロシリケートまたはテクトシリケートが好ましい。

【0027】適切な有機官能基導入疎水化剤は、1つまたは複数の有機残基を保有することができるオキソニウム、アンモニウム、ホスホニウム、およびスルホニウムイオンに由来する。

【0028】適切な官能基導入疎水化剤として、以下の一般式 I および/または I I を示す。

【化1】

$$\left\{ \begin{array}{c} R_4 \\ R_3 \end{array} X < \begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \end{array} \right\}^{n \oplus} Z^{n \ominus} \qquad \left\{ \begin{array}{c} R_1 \\ Y \\ R_3 \end{array} \right\}^{n \oplus} Z^{n \ominus}$$

I

II

30

50

10

【0029】式中、置換基は、以下の意味を有する。R1、R2、R3、R4は、互いに独立して水素、1~40個、好ましくは1~20個の炭素原子を有する直鎖、分歧鎖、飽和、または不飽和炭化水素ラジカル由来であり、任意選択的に少なくとも1つの官能基を有し、2つのラジカルが互いに好ましくは5~10個の炭素原子、より好ましくは1つまたは複数のN原子を有する複素環の残基に連結している。

【0030】 X はリン、窒素、または炭素を示し、Y は酸素または硫黄を示し、n は 1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3 の整数であり、Z はアニオンである。

【0031】適切な官能基は、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホ基であり、カルボキシル基またはスルホン酸基が特に好ましい。同様に、スルホクロリド基およびカルボン酸クロリド基が特に好ましい。

【0032】適切な陰イオン2は、プロトンを発生する酸、特に鉱酸に由来し、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素などのハロゲン、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、 りん酸塩、亜リン酸塩、およびカルボン酸塩、特に酢酸塩がに好ましい。 出発物質として使用されるフィロシリケートは、通常、懸濁液として反応する。好ましい懸濁媒は、水であり、任意選択的にアルコール、特に1~3個の炭素原子を有する低級アルコールと混合されている。官能基導入疎水化剤が水溶性でない場合、薬剤が溶解する溶媒が好ましい。このような場合、これは特に非プロトン性溶媒である。懸濁剤のさらなる例は、ケトンおよび炭化水素である。通常、水混和性懸濁剤が好ましい。フィロシリケートに疎水化剤を添加すると、イオン交換が起こり、通常、フィロシリケートが溶液から沈殿する。イオン交換の副産物と

して得られた金属塩は水溶性であることが好ましく、この場合、疎水化フィロシリケート が例えば濾過によって結晶性固体として分離することができる。

【0033】イオン交換は、反応温度とはほとんど無関係である。反応温度は溶剤の疑固点以上で且つ沸点未満であることが好ましい。水系では、温度は、0℃と100℃との間、好ましくは40℃と80℃との間である。

【0034】陽イオンおよび陰イオン交換ポリマーでは、特に官能基としてさらにカルボキシル酸クロリドまたはスルホン酸クロリドが同一分子に存在する場合、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。アルキルアンモニウムイオンを、通常のメチル化試薬(ヨウ化メチルなど)を介して得ることができる。適切なアンモニウムイオンは、ωーアミノカルボン酸であり、ωーアミノアリールスルホン酸およびωーアルキルアミノスルホン酸が特に好ましい。ωーアミノアリールスルホン酸およびωーアルキルアミノスルホン酸を、通常の鉱酸(例えば、塩酸、硫酸、またはリン酸)を用いるか、ヨウ化メチルなどのメチル化試薬によって得ることができる。

【0035】さらに好ましいアンモニウムイオンは、ピリジンイオンおよびラウリルアンモニウムイオンである。球水化後、フィロシリケートの膜間距離は、一般に、10Aと90Aとの間、好ましくは13Aと40Aとの間である。

【0036】乾燥によって疎水化および官能基導入フィロシリケートから水を除去する。一般に、そのようにして処理したフィロシリケートは、0~5重量%の水を未だ含んでいる。その後、疎水化フィロシリケートを、できるだけ水を含まない懸濁剤中での懸濁液の形態で記載のポリマーと混合し、さらに処理して膜を得ることができる。

【0037】特に好ましいテクトシリケートおよび/またはフィロシリケートの官能基導入を、一般に、修飾色素またはその前駆体、特にトリフェニルメタン色素を用いて行う。 これらを、以下の一般式で示す。

### 【化2】

(式中、R<sup>1</sup> = アルキル (特に、CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>))【0038】本発明では、以下の基本骨格に由来する色素を使用する。【化3】

20

10

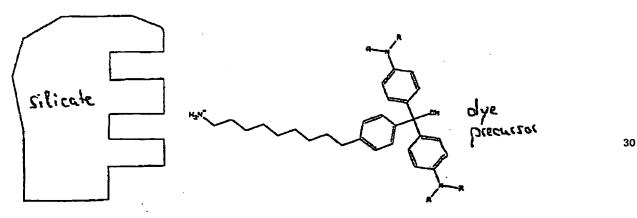
30

(式中、Rは $C_1 \sim C_{20}$ 、 $0 \sim 4$ 個のN原子、 $0 \sim 3$  個のS原子を含み、Rを陽性に変化させることができる)

【0039】フィロシリケートに官能基を導入するために、色素またはその違元前駆体を、容器中のシリケートと共に非プロトン性溶媒(例えば、テトラヒドロフラン、DMAc、NMP)中で撹拌する。24時間後、色素およびその前駆体をそれぞれフィロシリケートの空洞にインターカレーションする。イオン伝導基がシリケート粒子の表面上に存在するようにインターかレーションされなければならない。

【0040】以下の図は、この過程を概略的に示す。

[化4]



【0041】 したがって、出願DE10024575. 7に記載のように、官能基導入フィロシリケートを添加物としてポリマー溶液に添加する。色素前駆体を使用することが特に好ましいことが見出された。酸性の場合のみ、処理後、水の分解によって色素自体が形成される。

【化5】

40

10

10

40

$$\begin{array}{c} R \\ \\ R \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} R \\ \\$$

【0042】トリフェニルメタン色素の場合、驚くべきことに、本発明によって調製された膜中でこれらの色素がプロトン伝導性を支持することが見出された。これが水を含まない場合でさえ、プロトン伝導性を十分な確実性をもって明言することはできない。色素がシリケートと結合しない場合、つまり、色素が遊離形態で膜中に存在する場合、色素は短期間で反応水を有する燃料電池から排出される。

【0043】本発明によれば、上記の親出願のスルフィナート基を含むポリマープレンド、最も好ましくは熱可塑性官能基導入ポリマー(アイオノマー)を疎水化フィロシリケートの懸濁液に添加する。これを、既に溶解させた形態のポリマーを使用して行うことができるか、ポリマーを懸濁液自体に溶解する。好ましくは、フィロシリケートの量は、1~70重量%、より好ましくは2~40重量%、最も好ましくは5~15重量%である。

【0044】親特許出願に関するさらなる改良は、膜ポリマー溶液およびフィロシリケートおよび/またはテクトシリケートの空洞への塩化ジルコニル(2rOCl2)をさらに混入させることにより可能となる。リン酸中で膜の後処理を行った場合、膜中のシリケート粒子のすぐ近くにほとんど溶解しないリン酸ジルコニウムが沈殿する。リン酸ジルコニウムは、燃料電池を稼動させた場合、自己プロトン伝導性を示す。プロトン伝導性は、中間工程としてのリン酸水素の形成を介して作用し、これは、本技術水準の一部である。<u>貯水剤</u>(シリケート)のすぐ近くへの封入を制御することは新規である。

【0045】1. 膜悶製の実施形態。スルホクロル化PSU Udel (商標名) (IEC=1.8meq SO2C1/g) およびPSUSO2Li (IEC=1.95meq SO2Li/g) に対りマーの構造については、図2を参照のこと) およびトリフェニルメタン色素を官能基導入したモントモリロナイトを、Nーメチルピロリドン (NMP) に溶解する。次いで、架橋剤としてα,ωージョードブタンを溶液に添加する。15分間 撹拌後、溶液を濾過し、脱気する。ポリマー溶液の薄膜をガラスプレート上にナイフコーターでコートする。ガラスプレートを減圧乾燥オープンに置き、80~130℃、700 mbarから最終的に15mbarの低圧下で溶媒を除去する。このフィルムを乾燥オーブンから取り出して、冷却する。ポリマーフィルムを水中でガラスプレートから剥離し、10%塩酸中で加水分解/最初に後処理し、それぞれの水を60~90℃で24時間完全に脱塩する。

【0046】2. 実施形態。スルホクロル化PSU Udel(商標名)(IEC=1.2 meq SO<sub>2</sub> Cl/g)およびPSUSO<sub>2</sub> Li(IEC=1.95 meq SO<sub>2</sub> Li/g)、および $\alpha$ ,  $\omega$ -アミノアルキルスルホクロリド(外側に面してスルホクロリド基を有する)で処理したモントモリロナイトを、N-メチルピロリドン(N MP)に溶解する。次いで、架橋剤として $\alpha$ ,  $\omega$ -ジョードブタンを溶液に添加する。15分間撹拌後、溶液を濾過および脱気して、実施例1に記載のように膜を処理する。

【0047】この膜は、官能基導入フィロシリケートを含まない対照例よりも硬化後高い IEC値を有する。

【0048】3. 実施形態。スルホクロル化PSU Udel (商標名) (IEC=1. 8meq SO<sub>2</sub> C1/g) およびPSUSO<sub>2</sub> Li (IEC=1. 95meq SO<sub>2</sub>

10

Li/g) (ポリマーの構造については、図2を参照のこと)および塩化ジルコニルで処理したモントモリロナイトを、ジメチルホルムアミド(DMSO)に溶解する。

【0049】以下の順序で溶解させる。最初に、モントモリロナイトK10をDMSO中に懸濁し、全膜量に基づいて10重量%の塩化ジルコニルを添加する。次いで、他のポリマー成分を添加する。架橋剤α、ωージョードブタンを溶液に添加する。15分間撹拌後、溶液を濾過および脱気する。ポリマー溶液の薄膜をガラスプレート上にナイフコーターでコートした。ガラスプレートを減圧乾燥オーブンにおき、700から最終的に15mbarの低圧の80~130℃の温度で溶媒を除去する。フィルムを乾燥オーブンから取り出し、冷却する。ポリマーフィルムをリン酸中でガラスプレートから剝離し、30℃と90℃との間の温度で約10時間リン酸中で保存し、任意選択的に10%塩酸でさらに加水分解/後処理し、それぞれの水を60~90℃で24時間完全に脱塩する。

【図面の簡単な説明】

【図1】スルホクロル化ポリマーとスルフィナート化ポリマーとのプレンドにおける共有結合架橋の形成を概略的に示した図である。

【図2】スルフィナート基およびスルホクロリド基の両方を含むポリマー中の共有結合架橋の形成を示す図である。

c。ロージハロアルカンによる・ボリマースルフィナートボリマースルホクロリドブレンドの共和組合契約およびその使の共有組合無機重合スルホン酸ブレンドへの加水分解

e、w・ジハロアルカンによる-スルフィナート募およびスルホクロリド募を 含むポリマーの共行語合訳婚およびその後の共有紹合根據重合スルホン像 アイオノマーへの加水分解

# 【国際公開パンフレット】

# (II) NACE DEN VERTBAG ÜBER DIE ENTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESDIG (PCT) VERÖPENTLICHTE INTERNATIONALE ADDIELDEING



#### 

PCT-

# WO 02/00773 A2

3) Bushin acceptation for frequentic ARPO-Panel (EE, CM, KE, Li, MW, MZ, ED, EL, SZ, TZ, UG, ZW), consisted from (MA, AZ, SY, EG, EE, MD, EU, LI, MA, conspirate Peters (AM, AZ, SY, EG, EE, MD, EU, LI, MA, CH, ER, CH, CD, ED, ES, R, FR. CB, GB, EH, LI, LI, MC, NL, FT, SS, TRA, OAFF-beauti (FF, EH, CF, CG, CJ, CM, GA, CR, GW, ML, MD, MR, SN, TD, TO).

(Percentage and day mile)

50 THE POLYMEN AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY STAPHINATE ALLEYLATION

st oder ollgefinitionellen leibigsveillenne oder Heistperentenne, der ist St. Mangare, sense, weden der Belgerenten Deplerenten Polymerstenden heistperenten heistperenten heistperenten besteht in St. Mangare, etc. (Childy-Applese, Childy-Applese, Childy-

# WO 02/00773 A2 超四過日期回過日期日

W() 02/00713

PCT/EP01/05826

KOVALBNT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULPINATALKYLIERUNG

BESCHREIBUNG

Stand der Technik

Der Autor dieser Patentammeldung hat ein neues Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzien Ionomermembranen eutwickelt, das berohr auf einer Alkylierungsreaktion von Suffmatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Polymer(blend)membranen (J. Kerres, W. Cul. W. Schmurnberger. Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten", Deutsches Patent 196 22 337.7 (Annelding von 4. 6. 1996), Deutsches Patentamt (1997) "Reticulation de Materiaux Thermoplastiques Industriels Modifies", Pranzüsisches Patent F 97 06706 vom 30.05.1997). Vorteil des hovalenten Netzwerks ist seine Hydrolysebestkndigkeit auch bei höheren Tempezaturen. Nachteil der in der obigen Erfindung beschriebenen innenielifiktigen, kovalent vernetzten Polymere und Polymerblends ist es, daß bei der Alkylierung der Sulfinatgruppen während der Membranbildung ein bydrophobes Netzwerk entsteht, das mit der ionenleisfähigen Polymer(blend)komponente, beispielsweise einem sulfonierten Polymer Polymer-SO3Me z. T. unverträglich ist, so daß eine inhomogene Polymer(blend)morphologie genericst wird, die die mechanische Stabilität herabsetzt (Versprödung bei Austrocknung!) und die auch eine vollständige Vernetzung wegen partieller Entmischung von Sulfmatphase und Sulfonatphase verhindert

#### Beschreibung

Somit ist es Anfgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, bei denen die kovalent vernetzes Polymer(blend)komponents mit der ionenleitEhigen Polymer(bleuf)kumponente gut venräglich ist.
Diese Anfgabe wird duich die Bereitstellung von Membranen gemäß Anspruch I gelöst. Webeshin mage das enfindungsgemäße Verfahren zur Lüsung dieser Aufgabe bei. Hierbei wird eine Polymentösung hergestellt, welche Polymere enthält, die folgende funktionelle Groppen enthalten:

 Sufficient upper SO-Me
 Sufficient upper Sold of Sufficient Sufficien Außerdem wird der Polymerlösung ein bi- oder oligofiniktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein 0,0-Dihalogeralkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer NHR-

BESTÄTICUNGSKOPIE

₩0 02/00773

PCT/EPUL/95826

(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorbandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Wilmend der an die Membranbildung anschließenden samen und/oder basischen und/oder neutral wäszrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Kationenaustauschergruppierungen zu Kationenaustauschergruppen hydrolyxiert.

In Abh. I ist die Ausbildung der kovalennen Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schemmisch durgestellt, in Ahb. 2 die Ansbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinas als such Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemille Composites bestehen aus Polymeren mit folgenden funktionellen

Nach der Membranberstellung, vor der Hydrodyse:

- -SO<sub>2</sub>M und/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM (M=Hal (P, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=Alkyl,
- Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzingsbrücken:
- a) Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer gegebenenfalle:
- b) Polymer-SO<sub>2</sub>-Y"-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer
  c) Polymer-SO<sub>2</sub>-NR-Y"-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer g) .

Nach der Hydrolyse:

- SO<sub>3</sub>M-, -PO<sub>3</sub>M-, -COOM-Grappen
- o. g. Vernetzingshrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Suhfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufes von . Kationsoaustauscherpolymeren wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höhener Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms ansert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer (blend) filmen and Karionenaustanscherpolymeren und polymeren Sulfinsten. Durch die geriehte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorsufen der Kationenaustauschergroppen magiert, in das Polymemetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

PCT/EPOLOSE26

#### Amoendangsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung durch zwei Beispiele näher erläutert werden. Die Massen/Volumina der eingestetzen Komponenten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

# 1. Vaschrift zur Membrenberer Fung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO<sub>2</sub>CU/g) und PSUSO<sub>2</sub>LI (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>LI/g) (Polymersurakinem siehe Abh. 2) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) anfigilost. Danach wird zur Lösung der Vemetzer e. Denochuinn gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung fibriest und entgast. Ein dümer Frim der Polymeriösung wird auf einer Gissplatte ausgemächt. Die Gissplatte wird in einem Valumnitockenschunkt gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterduck von 700 his schüfeflich 15 mbur abgezogen. Der Him wird dem Trockenschunk enthommen und abgelüftlit. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Giasplatte abgelöst und zuerst im 10%siger Salzsäune und dam in vollensaltzem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Sunden bydrolysier/trachbehanicht.

### 2. Emercente Monorin des Restauries und Character incomprengebriese

Tab. I: Eingewetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Micahan	NMP (g)	PSU-SO <sub>2</sub> CI	PSU-SO <sub>2</sub> LI		IEC [med/g]	Quellung [%]	R <sub>ep</sub> H* (Ωcm)
wz10	10	1	1.	0,3	. 0,2	19,3	337,6
W-13	10	1	.0.4	0,12	0,85	18,3	15,2
wz14	Î	_ 1 .	0.3	0,09	0.56	8.6	62.6
wz15	- 10	1	0.2	0.06	0.7	13	36,14
wz16	10	10	10	0,3	0,75	11,7	31,6

<sup>2</sup> SO<sub>2</sub>CI-Gruppes pro PSU-Wiederholungseinheit

PCT7EP01/05826

Teil 2 der Anmeldung:

#### KOVALENT VERNETZTE KOMPOSITMEMBRANEN

#### STAND DER TECHNIK

Die der vorliegenden Zusstzanmeldung zugrunde liegende Erfindung berrifft eine Weitenhildung bzw. Alternative zur deutschen Patentstammanmeldung DE1002A575.7 (Kovalent vernetzte Polymere und Polymermembranen via Sulfinatalkylierung). Auf den Inhalt dieser früheren deutschen Ammeldung DE 1002A575.7 wird hiernit auschücklich bezug genommen.

Den Produkten bzw. Verfahren nach dieser vorerwähnten Stammanmeldung haften jedoch folgende Nachmile au:

Membranen, die nach dem beschriebenen Verfahren bergestellt werden, benötigen für den Betrieb in der Wasserstoffbremstoffzeille immer noch befonchtete Gase. Befruchtet man die Gase nicht, trocknet die Membran aus und die Protunenleitfähigkeit nimmt sehr stark ab.

Zur Lösung dieses Problems wird bei der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen, insbesondere in ein kovalentes Netzwerk nach der Stammanmeldung finktionalisierte und nicht funktionalisierte Gordst- und Schichtsillikate hinzuzugeben.

In der Stammanmeldung ist lediglich beschrieben, daß Polymere in des kovalente Netzwerk eingebaut werden. Bei der Verwendung von funktionalisierten Schichtund/oder Gerüstsilikaten wurde übernaschend fiestgestellt, daß die zu das Schichtund/oder Gerüstsilikat gebundenen niedernolekulare funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, wihrend des Einsatzes der Membrun, besonders im Anwendungsfäll der Wasserstoffbremestoffzelle, nicht oder nur mäßig ausgetragen werden. Dies erubglicht eine Erhöhung der Konzentration an ionenleitenden Gruppen innerhalb des kovalenten Netzwerkes, ohne daß dabei wie sonst üblich sich die mechanischen Eigenschaften der Membrun sehr rauk verschlechten (Versyndung oder starke Quellung). Es ist im Extremfäll sogar dadurch möglich auf den Einsatz von eingeschlotssenen ionenleitenden Polymeren im kovalenten Netzwerk vollständig zu verzichten. Die Ionenleitung findet dann ausschließlich über die funktionellen Gruppen tragenden Stillkate start.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde somit das Probiem der Anstrocknung der Membranen und der beschränkten Anzahl der innenleitenden Gruppen innerhalb der Membran zu einem nicht unerheblichen Teil entschärft.

PCT/EPOI/05#20

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, die auch im Betrieb mit nicht oder nur gering befeuchteten Gasen eine Protonenleitfähigteit besitzen. Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe niedenmolekulare finktionalisierte Verbindungen so in das kovalente Netzwerk, gekopppelt en ein Silikut, einzufügen, daß sie über einen technisch anwezdbaren Zeitraum in der Membran verbleiben.

Weiterhin trägt das erfindungsgamäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

# Erfindungsbeschreibung:

Der nachfolgende Text nimmt auschteklich bezug auf die Stammanmeldung DE10024575.7:

Es wird eine Mischung in einem gezigneten Lösungsmittel, vorzugsweise einem annotischen, hergestellt, welche Polymere und funktionalisierte Gerüst- und/oder Schlebsilikate und gegebenfalls niedermolekulare Verbindungen enthält.

Die Mischung enfaht Polymere und folgende fünktionelle Gruppen:
Sulfinatgruppen SOzMe (Mer ein oder mehrwertiges Metallication).

Sulfochlonidgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschergruppen

Außerden wird der Mischung, vorzugsweise Polymeriösung ein bi- oder oligofinktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein a.o. Dihalogenalkan) und gegebenenfulls ein sek. Diaminvernetzer NHR-(CH2)x-NHR zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt wilhrend der Membranbildung bei der Abdamptlung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinalgruppen und gegebenenfulls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung enschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wäszeigen Nachbehandhung der Membranen werden die Vorstufen der Innenaustauschergruppien bydrolysiert bzw. oxidiert.

In Abb. 1 ist beispielhaft die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfocklorierten Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinst- als auch Sulfockloriegruppen entsätt.

PCT/EP01/05826

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren, mit folgenden funktionellen Gruppen:

- Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:
  SO2M und/oder POM2 und/oder COM (M-Hal (F, Cl. Br. I), OR, NR2 R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Acyl)
  - Vernetzungsbrücken:
    - Polymer-SO2-Y-SO2-Polymer a) gegebenenfalls:
    - b) Fulymer-SO2-Y'-NR-SO2-Polymer
      c) Polymer-SO2-NR-Y''-NR-SO2-Polymer

- Nach der Hydrolyse:
  -SO3M-, -PO3M2-, -COOM-Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfmatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Ionenaustauscherpolymeren, besonders Kationenaustauscherpolymeren, in Anwesenheit von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wird eine bessere Vennischung der Blendphasen und damit nuch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms änstert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kanionenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die gezielte Embeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationensustanschergruppen reagiert, in das Polymemetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Durch den Einbau von funktionalisierten Gerüst- und/oder Schichtsilikaten in das kovalente Netzwerk während der Membranbildung wird die Wasserhaltefühigkeit der Membran erhöht. Die fimktionellen Gruppen, die aus der Oberfläche des funktionalisierten Gerüst- oder Schichtsillenes herausragen verändern zudem die Eigenschaften der Membran entsprechend ihrer Funktionalität.

#### Beschreibung des anorgischen Püllstoffes: .

Ist der anorganische aktive Fullstoff ein Schichtsilikat, so ist er auf der Basis von Montmorillonit, Smeatit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Talkura, Fluorhectorit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Gimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloyait, Fluor enthaltende synthetische Talkumtypen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Schichtslikate. Das ₩O 02/00773

PCT/EP01/05826

Schichtsilikat kann delaminiert oder pillartiert sein. Besonders bevorzugt wird Montmorillonit.

Der Gewichtsanteil des Schichtstilikares kann allgemein von 1 bis 80 Prozent betragen, besonders von 2 bis 30 Gew. % und speziell von 5 bis 20% Gew... Ist der funktionalisierte Pullstoff, besonders Zeolithe und Vertreter der Beidelichreine und Bentonite, die einzige innenleitende Komponente, so ist sein Gewichtsanteil allgemein zwischen 5 bis 80%, besonders zwischen 20 und 70% und speziell im Bereicht von 30 bis 60% Gew...

#### Beschreibung des fanktionalisierten Schichtsilikates:

Unter einem Schichtsiliket versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO<sub>4</sub>Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die
empirische Formel für das Anion lautet (Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2</sup>)<sub>3</sub>). Die einzelnen Schichten sind durch
die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als
Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten
vorliegen.

Unter einem delaminierten fimktionalisiertem Schichtsilikat sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenzunten Funktionalisierungsmitteln die Schichtsbiände zumächst vergrößert werden. Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Angström, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Angström. Zur Vergrößerung der Schichtsbiände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikate (vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Kompositie) mit sogenannten funktionalisierenden Hydrophobierungsmitteln turgessetzt, welche oft such als Onimmiomen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

Die Kationen der Schichtsilikate werden durch organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die

gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen funktionalisierenden Molektils oder Polymeren, welches in das Schichtsilikat eingebeut werden soll, richten. Der Anstansch der Metallionen oder der Protonen kann vollständig oder teilweise

Der Austausch der Metalliemen oder der Protonen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen oder Protonen. Die Meuge der austauschbaren Metallionen oder Protonen wird üblicherweise in

PCT/EP01/05026

Milliaquivalent (meq) pro 1 g Geritst-oder Schichtslikat angegeben und als Ionepaustauscherkapszirit bezeichnet.

Bevurzugt sind Schicht- oder Gerüstvilikate mit einer Kationenaustauscherkapazirät von mindestens 0,5 , vorzugsweise 0,8 bis 1,3 meg/g.

Geeignete organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonhum-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als gezignete funktionalisierende Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel I und/oder II genzunt:

Wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R1, R2, R3, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, verzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, weicher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe trägt oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen besonders bevorzugt mit einem und mehr N-Atomen.

X für Phosphor oder Stickstoff, oder Koklundo ff

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z filt cine Anion stelpt.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen, wobei Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen besonders bevorzugt sind. Ebenso sind besonders bevorzugt Sulfochlorid- und Carbonsturechloride. WQ 02/09773

PCT/EP01/05826

Geeignete Antonen Z leiten sich von Protonen lieferuden Shuren, insbesondere Mineralsiuren ab, wobei Halogene wie Chlor, Brom, Flour, Ind, Sulfat, Sulfanst, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat, insbesondere Acetat bevorzugt sind. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtstilkete werden in der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte Suspendierungsmittel ist Wasser, gregebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit Ibis 3 Kohlenstoffstornen. Ist des finktionalisierende Hydrophobierungsmittel nicht wasserlöslich, so wird das Lösungmittel bevorzugt indem es sich löst. Besomiers ist dies dann ein sprotisches Lösungsmittel. Weitere Beispiele für Suspendiermittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Suspendierungsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittel zum Schichtslijkat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtslijkat überlicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustansch emstehende Metalisalz ist vorzugsweise wasseriöslich, so daß das hydrophobierte Schichisilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann. Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstempenatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise liber dem Kristallisationsprakt des Mediums und unterseinem Siedepunkt. Bei währigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C. ·Für Kationen- und Anionemaustauscherpolymer sind Alkylammoniumionen bevorzugt, besonders dann wenn als finiktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsburechlorid oder Sulfonsäurechlorid an demselben Molekül vorhanden ist. Die Alkylammoniumionen sind über übliche Methylierungsreagenzien, wie Methyljodid erhältlich. Geeignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsturen, besonders

Für Antonen- und Antonensistauscherpolymer sind Alkylanmoniumionen beworzug besonders dann werm als funktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsäurechlorie oder Sulfonsäurechlorie an demestben Molekul werhanden ist. Die Alkylanmoniumionen sind über übliche Methyljerungsreagenzien, wie Methyljodid erhältlich. Geeignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsäuren, besonders bevorzugt sind omega-Aminocarbunsäuren und die omega-Alkylanmiosulfonsäuren. Die omega-Aminocarylsulfonsäuren und die omega-Alkylanmiosulfonsäuren ind erhältlich mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aus Methyljenungsreagenzien wie Methyljodid.

Weitere bevorzugte Ammoniumionen sind Pyridio- und Learylammoniumionen.
Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtslikere im allgemeinen einen
Schichtabstand von 10 bis 50 Angström, vorzugsweise von 13 bis 40 Angström auf.
Des hydrophobierte und funktionalisierte Schichtsliker wird von Wasser durch
Trocknen befreit. Im allgemeinen enthält das 50 behandelte Schichtsliker noch einen

WD 02/00773

PCT/EPOLOSES

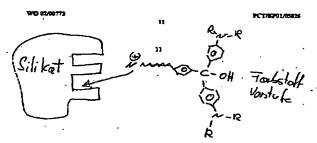
Restwassergehelt von 0-5 Gew. % Wasser, Amschließend kann das hydrophobierte Schichtsilket als Suspension in einem möglichst wasserfreien Suspendiermittel mit den erwähnten Polymeren gemischt werden und zu einer Membran weiterverarbeitet werden.

Eine speziell bevorzugte Funktionalisierung der Gerüst- und/oder Schichtsilloco erfolgt allgemein mit modifizierten Farbstoffen oder deren Vorstnien, besonders mit Triphenylmethanfarbstoffen. Sie haben die allgemeine Formel:

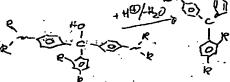
In der Wordiegenden Erfindung werden Farbstoffe vor wendet, die sich von den folgendem Grundgerüst ableiten:

Zur Funktionalisierung des Schichtsillkates wird der Farbstoff oder seine reduzierte Vorstufz in einem aprotischen Lösungsmittel (z.B. Terahydrofinra, DMAc, NMP) zusammen mit dem Sillfost susreichend in einem Geftä gerührt. Nach ca. 24 Sunden ist der Farbstoff bzw. die Vorstufe in die Kawitsten des Schichtsilitates interkaliert. Die Interkalation muß von der Art sein, daß die ionenleitende Gruppe an der Oberfläche des Sillkopartibets sich befinden.

-Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch den Vorgang -



Das so funktionalistierte Schichtstifikat wird als Zusatz zu der Polymerlösung wis in Anmeldung DE10024575.7 beschrieben hinzugegeben. Es hat sich als besonders günstig erwiesen die Voerstufe der Farbstoffe zu verwenden. Esst in der sauren Nachbehandlung werden die eigzzellichen Farbstoffe durch Abspahung von Wasser gehildet.



Im Falle der Triphenylmerhanfurbstoffe wurde dabei überraschend festgestellt, deß eine Protonenleinung, in den damas herspettellum Membrann unterstützt wird. Ob es sich sogur um eine wasserfreie Protonenleilung handelt kum nicht mit andrichender Sicherheit gesagt werder. Sind die Farbstoffe nicht an des Stillest gebunden, liegen sie abo in freier Form in der Membran vort, so werden sie bereits nach kurzep Zeit mit dem Reaktionswasser in der Bernnstoffzelle ausgerragen.

Erfindungsgemaß werden die Sulfinatgruppen enfhaltenden Polymennischungen eus der oben angeführten Stammanneidung, besonders bevorzugt die foemoplastischen Amktionalisierten Polymeno (Iccomere) zu der Suspension der breteginbiserten

PCT/EPUL/05826

Schichtsiliente gegeben. Dies kenn in bereits gelöster Form erfolgen oder die Polymere werden in der Suspension selbst in Lösung gebracht. Allgemein ist der Ameil der Schichtsiliente zwischen 1 und 70 Gew. M. Besonders zischen 2 und 40 Gew. M. Besonders zischen 2 und 40 Gew. M. und speziell zwischen 5 und 15 Gew. M. Eine Weibere Verbesserung gegentüber der Stammanmeldung ist die zusätzliche Einzulschung von Zirkomylchlotid (ZrOCL) in die Membrampolymerlösung und in die Kawitäten der Schicht- und/oder Gerüstsülkatz. Erfolgt die Nachbehandlung der Membran in Phophorsäure, so fällt in unmittelbarer Nähe des Silkatkonnes in der Membran schwerlösliches Zirkomphosphat aus. Zirkomphosphat zeigt im Betrleb der Breunstoffzelle eine Eigenprotonenleitfähigkeit. Die Protonenleitfähigkeit fluktioniert über die Bildung der Hydrogenphosphate als Zwischenschritte und ist Stand der Technik. Das gezielte Einbringen in direkter Nähe eines Wasserspeichers (Silikate) ist neu.

#### Ausführungsbeispiel zur Membracherstellung

Suifochloriertes PSU Udel® (IEC-1,8 meq SO2Cl/g) und PSUSO2LI (IEC-1,95 meq SO2Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Triphenylmerkanfarbstoff funktionalizierter Montmorillonit werden in N-Methylpytrolidinon (NMP) enfgelöst. Denach wird zur Lösung der Vernetzer c.o-Düodhatan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung fibriert und entgast. Ein dünfter Film der Polymerdaman wird auf einer Glasplane ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einem Vakmuntrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird des Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schlichlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entmonmen und abgehühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%lger Salzshure und dann in vollentsahrem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden bydrolysiertvachbehandelt.

PCT/EP01/05826

2. <u>Audibharsebeissie)</u> Sulfbehloriertes PSU UdelФ (IEC=1,2 meq SO2CI/g) und PSUSO2Li (IEC=1,95 meq SO2Lifg) and mit cam-Aminoalkylsulfochlorid behandelter Montmorillonit (mit nach außen zeigender Sulfochlorid-Gruppe) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) ansgelöst. Dauach wird zur Lösung der Vernetzer (2,0-Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minutes. Danach wird die Lösung filmiert und entgast und wie in Beispiel 1 zu einer Membran verarbeitet.

Diese Membran hat nach der Nachbehandlung einen höheren IEC als die Kontrolle ohne das funktionalisierte Schlehrsilikat,

3. Aus@homasbeispiel

Sulfachiordertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO2Cl/g) und PSUSO2Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/2) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Zirkonylchlorid behandelter Montmorillonit werden in Dimethylsulfoxid (DMSO) sufgriöst.

Die Auflösung findet in folgender Reihenfolge statt: Zuerst wird Montmortilonit K10 in DMSO suspendiort und mit 10%Gew. Zirkonylchlorid bezogen auf die Gesammembranmenge versetzt. Danach werden die anderen Polymerkomponemen hintzugegeben. Danach wird zur Lösung der Vernetzer o.m-Diiodhutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filment und eutgast. Ein dinner Film der Polymeriosung wird auf einer Giasplatte ausgerakelt. Die Giasplatte wird in einen Vaktrumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird under Phosphorsäure von der Glasplatte abgelöst und ca. 10 Stunden in Phosphorsäure bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C gelagert und danach gegebenenfalls noch in 10% iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wassez bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysierv/nachbehendelt.

WO COUTTS

ANSPROCES VOU TEL 1 = 10024575.1

- Kovalent vemetries Polymer oder kovaleni vemetrie Polymermembran, bestehend aus n oder mehreren Bolymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M-Hal (F. Cl. Br. D. OR, NR.; R-Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Mo-H. Li. Na. K. Cs oder andere Metallicationen oder Ausmonissen):
- Vonstufen von Katonenarstauschergruppen; SO<sub>2</sub>M und/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM Sulfantanienen So<sup>2</sup>Me
- Sulfinatgruppen, SO<sub>2</sub>Me
- Sulfinatgruppen, SO<sub>2</sub>Me
   und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:
- di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit . Sulfinatgruppen SO, Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodnrich im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzmesthricke, X=Hal (F, Cl. Br. D. OR, Y=-(CH2); -Arylen-; -(CH2);-Arylen-;
- b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO2Me zur Reaktion gebracht worden weren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO2M-Gruppin, wodurch im Polymerlim Polymerblead/in der Polymermembran folgende Vornetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-(CE<sub>2</sub>);-NR-SO, Polymer
- c) Verbladungen, die folgende Chuppen enthalten: NHE-(CH<sub>2</sub>), NHE, die mit SO<sub>2</sub>Me-Groppen zur Reaktion gebracht worden weren, wodurch im Polymer/im Polymer/bleni/fni der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden nind: Polymer-SO-NR-(CH<sub>2</sub>)-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer •
- 2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran mech Anspruch 1, dadurch gelermzeichnet, daß er aus folgenden Pulymeren zusammen gesetzt ist
- einem Polymez mit wenigstent SO<sub>2</sub>M-Gruppen
- einem Polymer mit wenigstens SO-Me-Gruppen
- Kovalout veruetzter Polymenblend oder Polymenblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er zus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen codsitt SO<sub>2</sub>M-Gruppen and SO<sub>2</sub>Ma-Gruppen.
- Kovalout vernetzter Polymerhlend oder Polymerhlendmembran mich den Anspilichen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die funktionellen Gruppen tragende Grundpolymer

WO 42/20773

PCT/EP41/05826

oder die die funktionellen Gruppen ungenden Grundpolymene ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyethersulfone, Polyphenylengenen Polyetherscherketone, Polyphenylenether, Polyphenylphenylenscher, Polyphenylensulfide oder Copolymere sind, die mindestens eins dieser Komponenten enthalten.

- Kovalent und innisch vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprücher 1 bis 4, dadurch gekenstreichnet, daß als Grundpolymere folgende Polymere bevorzugt eind: Polymere.
- Kovalens vernetzer Pulymerblend oder Pulymerblendmembran mech den Anbertichen 1 bis 5, dadurch gekramzeichnet, daß als Vernetzer bevorzerst werden: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Hal oder Hal-CH<sub>2</sub>-Phenylen-CH<sub>2</sub>-Hal (p.ed-12, Haleif, CJ, Hz, I).
- 7. Kovalent vernetziez Polymenhieud oder Polymenblendmembran nach den Ausprüchen 1 bis 6, daduruh gekennzeichnet, daß die SO<sub>2</sub>M- und/oder POM<sub>2</sub>- und/oder COM-Gruppen des Polymen/der COOMde (hdm-H, Li, Na, K, Ca oder andem Metallizationen oder Ammunitanionen) hydrodysiert werden.
- a) ha 1 biz 50 Gew%iger wäszeiger Lenges bei T=RT-95°C
- b) in wolfentralizem Wasser bei T=RT-95°C .
- c) in 1 bis 50 Gew%igze wäteriger Minocalezone bei T=RT-95°C
- ) in vollentraliziem Wasser bei T-RT-95°C

Dabei kann gef. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

8. Verfahren zur Herstellung von koyalent vernetzen Polymeren, Polymerbienda oder Polymer(blend)membranen nach den Ansprüchen 1-7, dadusch gekemzeichnet, daß die Polymer gleichzeitig oder nacheinander in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, das ausgewählt ist aus N.N-Dimethylausmid (DMF), N.N-Dimethylausmid (DMAc), N-Methylayprolidison (NMP), Dimethylaulfoxid (DMSO) oder Sulfulan, aufgelöst werden, danach der Vernetzer zugegeben wird, danach der Vernetzer durch Rühren in der polymerlösung homogen vertallt wird, danach die Polymerlösung filtriert wird, danach die Polymerlösung entgeist wird, danach die Polymerlösung als dinner Film auf einer Untertage (Glasplana, Metallylaute, Gewebe, Viies etz.) gesspreinet wird, danach das Lasinguminel durch Einitzen auf 80 bis 130°C und/oder durch Anlegen von Unterdruck oder im Umlufurockner entfent wird, danach der Polymerlösun gegebenenfalls von der Umsetage abgelöst wird, danach der Polymerlösun gegebenenfalls von der Umsetage abgelöst wird, danach der Polymerlösung siet.

PCT/EF01/05826

- a) in I bis 50 Gew Kigar wässriger Lange bei T-RT bis 95°C
- ) in wolkentsalzeen Wasser bei T-RT his 95°C .
- in 1 his 50 Gew%iger wässriger Mineralshme bei T=RT his 95°C
- d) in volkenstableem Waster bei T=RT bis 95°C
- Dabei kum ggf. einer oder mehrers der Nachbehandlungsschritte ansgelussen werden.
- Verwendung der Membanen nach den Ansprüchen 1-8 zur Gewinnung von Buergie auf ekstro-chemischen Weg.
- 10. Verwendung der Membianen nach den Ansprüchen 1-8 als Bestandreil von Membranbennstoffzellen (H2-oder Direktmethanol-Branstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis 180°C.
- 11., Verwendung der Membracen nach den Ansprüchen 1-8 in elektrochemischen Zellen.
- 12. Verwendung der Membranen nach nach den Anspitichen 1-8 in anbunderen Batterien
- 13. Verwendung der Membranen nach den Ansprächen 1-8 in Elektrolysezrillen.
- Verwendung der Membenen nach den Ansprüchen I-8 in Membentrempruzessen wie Gastrenanng, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodinlyse, und Diffusionsfialyse.

WO 62/60773 PC17EF01/03823

ABBILDUNGEN

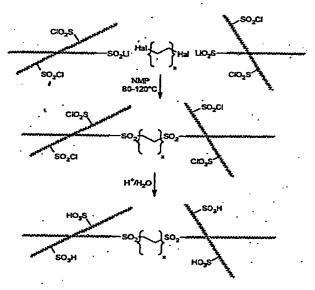


Abb. 1: Kovalenie Vernetzung eines Polymersulfmat-Polymersulfbehlerid-Blends mit einem c.co-Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzen Polymersulfonstmo-Blend

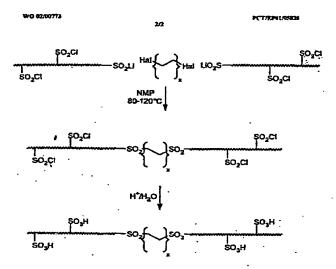


Abb. 2 Kovalenie Vernetzung eines Polymers, des Sulfinst- und Sulfochlorid-Gruppen enthält, mit einem a.o-Dibalogenslæn, und mechfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Imomeren

# 【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】

(II) NACH DEN VERTEAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEN CERIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLEIMTE INTERNATIONALE ANNELDRING

(19) Weltorganisation für gräutiges Eigentum Internationales Büro



# ( Indicolki Cultivati

(43) Internationales Veröffentlichungs 3. Januari 2002 (03.01.2002)

WO 02/000773 A3

(51)	Betervetiseal: Patrathless(Charjes); POING BYIG. 2716, BOLD 72/06, HOLB 2/12	C08J 5/22,	1
æn	International About said and	TETRI PERS	

(72) Erfestert und (73) Erfesterikansender Aus für IX.: KERREN, Jechen (Editigs, Auswense ist. 1970) Geführen (D.S.). ZEMAG, best (O-STRE), Schwarzschien. 12. 7050) Stergen (D.E. LANG, C.S.). Seinberger (D.E.). Erfectionissen int. 1, 10000 Helmings (DD, Poling (DEPLE)). Erfectionissen int. 1, 10000 Helmings (DD, Poling (DEPLE)).

(84) Burdinsun augustustus Propinenti: ARIFO-Pauces (IZE, GM, IZE, I.S., MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZWA, carnibodus Pauces (AJ, AZ, BY, KG, IZE, MD, BG, TL TO, computations Process (AZ, EE, CR, CK, CR, DK, ES, FL, PR, GG, GR, ELI ILLI, MC, RL, PT, SE, TRA.

(71) Annother (für die Bestemmenstern als Annother eine LSN UNIVERSITÄT STUTTGART ENSTITUT FÜR CHERKISCHE VERFAIRENSTECHNIK
(DEADE) Behänge St. 72, 70199 Sampen (DS).

SA THE POLYMERS AND POLYMER MEDICALANES COVALENTLY CROSS-LINGED BY SULPRINGE ALLYLATION

AND KOVALONT VEICHETZTE POLYMENE UND FOLYMEINGEMEILANGN VIA SLIJFINKTALLTYLIGHUND

(57) Abstract: The inventor existent to a covalateity costs dischall polyster or polyster constraints quantities of one or more polysters. With case here for following foundating proper (64-Et al. 70. St. R. C. R. Wille, Reality), bytestypoly, e.g.k (Mariel, I.I. No. E. C. Ar when next critical or extensional proper (64-Et al. 70. St. R. C. R. Wille, Reality), bytestypoly, e.g.k (Mariel, I.I. No. E. C. Ar when next critical control and control an

(27) Zeza-sanca Benneg: "Keralent vezaczaca Polynour odar Eurolaus vezacza: Polynour wezisten, bezielend azi circum odar malnener Polynouma. An die beigenden Sundelenden Geoppen trapen Edward (A. R. D. O. R. D. O. R. M.C. M.C. P. A.M.M.J. Tyburcyskyd, Aryk
(Abert E. H. R. K. C. s. dar malnen beteritzischons odar Amendmenisch av Vezacionium vez Edwardsmenzenbergungs SOA)
westelen POOS- undelen CON-ty is Edwardsungspapen SOA im od der minde hit Spectum ongonischen Veztbadengen Bookhet vezaczadalichment of dir wit- odar oliganischen Statege-und Amendebe Feldergemmenten, die mit Selfengreppen SOA der Bedeiten
hit Selfengreppen SOA im Padentin
hit Selfengreppen SOA im channer a) 6- ml. other Gigenhantzienschen Belegemell zum och feigenden agpreignism Verthadungen harolget weiters
die werden weren, weitert die gelandstreinschen Belegemell zum och feilbergemensten, die mis Stellungspapen SO-Mei zur Raufsten
die werden weren, weitert die Folgemell zum och feilbergemensten, die mis Stellungspapen SO-Mei zur Raufsten
feilbergemenschenden. Kreitet (K. C.). Ba. D. CR. Yw (C.E.). Ay-Aylon-, C.E.). Aylon-, C.E., Aylon-

CAPS-From (SF, EL, CF, CC), CL, CL, CA, GA, GR, CR', ML, MR, NE, EV, TD, TG).

Mar Per and the Year

(III) Northernickensteller de brown

 Veröffentlichengulatum des Internationalen Recherchenberichte: 28. July 2007

Abbressingen wird auf die Erklorungen ("Gutdenen Name of Codes und Abbreviations") am Anfang Joder regulären Ausgabi der PCT-Gesene verwiesen.

OLA S. T. C. COLLEGE MAINTAINS

.

# 【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】 (L)50202290843



#### नार्क करि लाटक मीर्सक्त संविधि प्रमुक्त करिस्कृत-

WO 02/000773 A3

14. 11. 18

\_\_

#### WO 02/000773 A3 连续操作证明如面对非使作机

Zer Erldwag der Zestlanbetaden-Orden und der underen Abbitrangen vohrt auf die Erklansegen (\*Geldwage Heiter an Orden und Abbitriations) um derfong finder regoldwas dangabet der Erichmann und der erichten gestellt dangabet

— at harmatentus tichechadurich

(AS) WestCondictorageSystem dux Internativembes Rechardsonburkhite 19, July 2002

# 【国際公開パンフレット(コレクトパージョン)】

(12) NACE DEM VERTRAG CHER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GERIET DES PATENTWESENS (PCT) V ERÖPFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDING

# BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Wethorpassission für geistigen Eigentum heternetenden Bitro



3. Januar 2002 (U3.01.2002)

PCT

WO 02/000773 A3

	<del>-</del>	
(51)	Petersusianale Presentance Bladdon's CBSJ 5/22, HOLM RAIG, 3/16, BOID 73/06, BOIB 1/12	(72) Erfunius; und (73) Erfunius; und (73) Erfunius; Annacides (nur für US); KERRES, Jacker
<b>C</b> h	Internationales Alexandriches PCT/9991/09/26	(DR/OF): Asserting 11,73760 Oslidden (DE). 2HANG Wei (CN/DE): Schwerzmildstr. 12,70569 Statiget (DE).
(23)	Suternationales Annecideductors: 21. Mai 2001 (21.05.2001)	TANG, Chy-Ming (DE/DE); 115Mer/instrum 11, 69465 Weinheim (DE), HÄRING, Thomas (DE/DE); Nelgamag 15, 70619 Statigan (DE).
		The same of the sa

(71) Annester (för elle Assimmingspacese mit Annashus von US: UNIVERSITÄT STUTTGART ENSTI-TUT FÖR CHEMISCHE VERRARENSTECHNIK (DS/DE): BVålinger St. 72, 70199 Stuttgert (DE).

(84) Bustimmongantanian (rigional): ARIPEN-Frant (CH, GM, KE, LS, MW, MZ, EO, SL, SZ, TZ, DG, ZW), emaistem Frants (AM, AZ, BY, REI, EZ, MD, EU, LY, DM), escopiischen Patent (AE, BE, CE, CY, DE, DE,

(50) Tria: FOLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULPRINATE ALKYLATION

MIC MOVALIENT VERNETZTE FOR YMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFTNATAL EVILFEDING

# WO 02/000773 A3 EMPLEMENTALIZE

LIX, PL, CER, CER, ELL CT. LUI, MC, NL, PT, SE, TRO, CAPIL-PROCEEDING, CEI, COA, CA, COA, COA, COA, COA, ME, NG, SN, TD, TG,

(46) Design der Verkfündlichung dieser be Fenneng:

Ver6/Shortliche:

and externationalist Rectification between

(15) Folianzationee zur Berkchtigeog: niche PCT Gezzae Nr. 07/2003 vom 13. Februar 2003 Scotion II.

26) Veröffentlichungsdachen des Internacionales Rochenhenberichen 18. Juli 2002

Zur Erklerung der Zonibuchstopen-Orden und der anderen Abbitzungen wird unf die Erklerungen (Voulanze Notes zu Codeg dest Abbresistion\*) am Aufang juder regulären Auguste der PCT Gazere verreizun.

PCT/EPUL/USB2

KOVALENT VERNETZTE POLYMERB UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

#### BESCHREIBUNG

#### Stand der Technik

Der Antor dieser Patentammeldung hat ein neues Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzien lötenemembranen entwickelt, das beruht anf einer Alfysterungsreaktion von Sulfinatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Pulymerblendsund homenbranen (J. Kerres, W. Cui, W. Schnurnberger: "Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplastien", Deutsches Patent 196 22 337.7 (Anmeldung vom 4. 6. 1996), Deutsches Patentamt (1997) "Reticulation de Maierisux Thermoplastiques Industriels Modifies", Französisches Patent F 97 06706 vom 30.05. 1997). Vorteil des kreulenen Netzwerks ist seine Hydrodyscheszändigkeit auch bei höheren Temperahuren. Nachteil der in der obiger Erfindung beschriebenen inoenleitfühigen, kovaleut vernetzen Polymere und Polymerblends ist es, daß bei der Alkylierung der Sulfinatgruppen während der Membranbildung ein hydrophobes Netzwerk entsteht, das mit der ionenleitfühigen Polymer(blend)komponente, beispielsweise einem milfonierten Polymer Polymer-SO<sub>2</sub>Me z. T. unverträglich ist, so daß eine inhomogene Pulymer(blend)morphologie generiert wird, die die mechanische Stabilität herabsetzt (Versprüdung bei Austrochungs!) und die nuch eine vollständige Vernetzung wegen partieller Entmischung von Sulfmatphase und Sulfonatphase verhindert

#### Beschreibung

Somit ist es Anfgabe der Etfindung, nene kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, bei denen die kovalent vernetzte Polymer(biend)komponente mit der inzenleitzbigen Polymer(biend)komponente gut vernöglich ist. Diese Anfgabe wird durch die Bereitzelburg von Membranen genliß Anspruch I gelöst. Weitenhin trägt die erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Anfgabe bei. Hierbei wird eine Polymerlösung bergeszellt, welche Polymere enthält, die folgende funktionelle Gruppen enthälten:

- Sullinatgruppen -SO<sub>2</sub>Me
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorsunfen von Kunomenaussanschergruppen
   Anßerdem wird der Polymerlösung eis bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer
   (typischerweise ein o.o.-Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diarninvernetzer NHR-

BESTÄTIGUNGSKOPIE

PCT/IPUI/MS626

(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>. NHR migesetzt. Die Anthildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsminels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen nad gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Amhogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder heistehen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Kationenanstauschergrupplerungen zu Kationenanstauschergruppen hydrolysiert.

In Abb. 1 ist die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinist- als auch Sulfochlorkigruppen erchsit.

Die erfindungsgemaße Composites bestehen aus Polymeren mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- -SO<sub>2</sub>M mod/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=Alkyl, Hydraryalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
  - a) Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer projection falls:
  - b) Polymer-SO<sub>T</sub> Y'-NR-SO<sub>T</sub> Polymer
  - c) Pulymer-SO<sub>2</sub>-NR-Y"-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer

Nach der Hydrolyse:

- -SO<sub>3</sub>M-, -PO<sub>3</sub>M<sub>3</sub>-, -COOM-Gruppen
- o. g. Vernetzungsbeticken

Durch die kovalense Vernetzung der Sulfinatpolymern im Gemisch mit Vorsinfen von Kationenaminischerpolymeres wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms laßert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymerfilms aus Kationenmissanischenpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die geziehe Einberichung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstuffen der Kationenmistanischengruppen magiert, in das Polymernetzwerk wird eine weiltem Verbessenung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

WO U2/URE?7

PCT/EPUI/USE26

Anwendungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung durch zwei Beispiele näher erläntert werden. Die Massen/Volumina der eingesetzten Komponenten sind in der Tabelle I aufgeführt.

# L. Vesschift zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meg SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>3</sub>Li (IEC=1,95 meg SO<sub>2</sub>Li/g) (Polymerstrukturen stehe Abb. 2) werden in N-Methylpytrulidinon (NMP) aufgellst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer o., av-Diiodhotan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dinner Film der Polymeritusung wird auf einer Glasplame ausgeraleit. Die Glasplame wird in einen Valuumtrockenschnutk gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schiießlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekliht. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplate abgelles und zuerst in 10% igner Salzesten und dam in vollentsalzem Wasser bei Temperaturen von 60 his 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysier/unschlebandeh.

#### 2. Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsgrochnisse

Tab. 1: Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterinierungsergebnisse

	Membran	NMP [g]	PSU-SO <sub>2</sub> CI	PSU-SO-Li	Venezer [nil]	IEC [meq/g]	Quelling [%]	R <sub>w</sub> H+
L	wz10	10	1	1	0,3	0,2	19,3	337,6
L	wz13	10	. 1	0,4	0,12	0.85	18,3	15.2
L	wz14	10	1	0,3	0,09	0,55	B.6	62,6
L	wz15	10	1	0,2	0,06	0.7	13	36,14
L	wz16	10	1.	1*	0,3	0,75	11,7	31,6

<sup>\* 2</sup> SO<sub>2</sub>C1-Gruppen pro PSU-Wiederholangseinheit

PCT/EPOL/MS826

#### Teil 2 der Anmeldung:

### KOVALENT VERNETZTE KOMPOSITMEMBRANEN

#### STAND DER TECHNIK

Die der vorliegenden Zusatzuruneldung zugrunde liegende Erfindung betrifft eine Weiterbildung bzw. Alternative zur deutschen Patenssammanneldung DE10024575.7 (Kovalent vernetzie Polymere und Polymermembranen via Sulfinatalitylierung).

Auf den Inbalt dieser früheren deutschen Anmeldung DE 10024575.7 wird biermit

Auf den Inhalt dieser früheren deutschen Anmeldung DE 10024575.7 wird hiermit ausdrücklich bezug genommen.

Den Prochikten bzw. Verfahren nach dieser vorerwähnten Stammanmeldung haften jedoch folgende Nachteile an:

Morabranen, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, benötigen für den Betrieb in der Wasserstoffbrenassoffbelle immer noch befeuchtete Gase. Befeuchtet man die Gase nicht, trocknet die Membran aus und die Protonenleitsbligkeit nimmt sehr stark ab.

Zur Lösung dieses Problems wird bei der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen, insbesondere in ein knyalentes Netzwerk nach der Stammanmeldung funktionalisierte und nicht funktionalisierte Gerüst- und Schichtsliftene hinzuzugeben.

In der Stammanmeldung ist lediglich beschrieben, daß Polymere in das kovalente Netzwerk eingebaut werden. Bei der Verwendung von funktionalisierten Schichtund/oder Gerüstsilikaten wurde übernstchend festgestellt, daß die am das Schichtund/oder Gerüstsilikaten wurde übernstchen festgestellt, daß die am das Schichtund/oder Gerüstsilikat gebundenen niedemnolekulare funktionelle Gnuppen bragenden Verbindungen, während des Einsatzes der Membran, besonders im Auwendungsfall der Wesserstoffbreumstoffbreile, nicht oder nur mäßig ausgetragen werden. Dies ermöglicht eine Erhöhung der Konzentration an innenleitenden Gruppen innerhalb des kovalenten Netzwerbes, ohne daß dabei wie sonst föllich sich die mechanischen Eigenschaften der Membran sehr stark verschlechtem (Versprödung oder starke Quelhung). Es ist im Extremfall sogar dadurch möglich auf den Einsatz von eingeschlossenen innenleitenden Polymeren im kovalenten Netzwerk vollständig zu verzichten. Die Iooenleitung findet dann ausschließlich über die funktionellen Gruppen inngenden Silikete statt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde somit das Problem der Austrocknung der Membranen und der beschränkten Auzahl der ionenleitenden Gruppen innerhalb der Membran zu einem nicht unerheblichen Teil ernschärft.

PCT/EP01/05026

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, die auch im Bertieb mit nicht oder nur gering befeuchteten Gasen eine Protonenleitfähigkeit besitzen. Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe niedermolekulare funktionalisierte Verbindungen so in das kovalente Netzwerk, gekopppelt an ein Sillket, einzustigen, daß sie über einen technisch anwendbaren Zeitzum in der Membran verbleiben.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Erfindungsbeschreibung:

Der nachfolgende Text nimmt ausdrücklich bezug auf die Stammanmeldung DE10024575.7:

Es wird eine Mischung in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen, hergestellt, welche Polymere und funktionalisierte Gerüst- und/oder Schichtstilikate und gegebenfalls niedermolekulære Verbindungen enthält.

Die Mischang erahält Polymere und folgende funktionelle Gruppen:
Sulfinatgruppen SO2Me (Me= ein oder mehrwertiges Metallkmion).

Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen Kationenaustauschergruppen

Außerdem wird der Mischung, vorzugsweise Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein q.co-Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein seit. Disminvernetzer NHR-(CH2)x-NiIR nugesenti. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgs während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen und gegebenenfalls Sulfinamidbildung via Realetion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den seit. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstuffen der Immanustanschergruppierungen zu Ionenaustanschergruppen hydrolysiert bzw. oxidiert.

In Abb. 1 ist beispielhaft die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, des sowohl Sulfinat- als auch Sulfochloridgruppen enchält.

PCT/EPULNSK26

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren, mit folgenden finktionellen Gruppen:

- Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:
  SO2M und/oder POM2 und/oder COM (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR2; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl)
  - Vernetzungsbrücken:
    - Polymer-SO2-Y-SO2-Polymer a)

    - gegebenenfalls: b) Polymer-
  - Polymer-SO2-Y'-NR-SO2-Polymer
    Polymer-SO2-NR-Y''-NR-SO2-Polymer c)

- Nach der Hydrolyse:
  -SO3M-, -PO3M2-, -COOM-Groppen
- a. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Ionenaustauscherpolymeren, lonenaustauscherpolymeren, besonders Kationenaustauscherpolymeren, in Anwesenheit von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalem vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenauszeuscherpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Durch den Einbau von funktionalisierten Gerüst- und/oder Schichtsitikaten in das kovalente Netzwerk während der Membranhildung wird die Wasserhaltefähigkeit der Membran erhöht. Die funktionellen Gruppen, die aus der Oberfläche des funktionalisierten Gerüst- oder Schichtsilikutes herzusragen verändern zudem die Eigenschaften der Membran entsprechend ihrer Funktionalität.

#### Beschreibung des anorgischen Füllstoffen:

lst der anorganische aktive Fullstoff ein Schichtsilikat, so ist er auf der Basis von Montmorillonit, Smertit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Talkum, Fluorhectorit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit, Fluor enthaltende synthetische Talkomtypen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Schichtsilikate. Das

PCT/EP01/05826

Schichtsilikat kann delaminiert oder pillartiert sein. Besonders bevorzugt wird Montroerillouit.

Der Gewichtsanteil des Schichtslikates kann allgemein von 1 bis 80 Prozent betragen, besonders von 2 bis 30 Gew.% und speziell von 5 bis 20% Gew..

Ist der funktionalisierte Füllstoff, besonders Zeolithe und Vertreter der Beidelichreibe und Bentonite, die einzige innenleitende Komponente, so ist sein Gewichtsanzeil allgemein zwischen 5 bis 80%, besonders zwischen 20 und 70% und speziell im Berricht von 30 bis 60% Gew.

#### Beschreibung des funktionalisierten Schichtsilikates:

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO $_c$ Tetreoder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet (Si $_1$ O $_2$ ) $_a$ ). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vortiegen.

Unter einem delaminierten funktionalisiertem Schichtsilikat ablien Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Funktionalisierungsmitteln die Schichtabstände zunächst vergrößen werden. Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Angström, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesodeter 8 bis 20 Angström. Zur Vergrößerung der Schichtsibstände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikane (vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Komposite) mit sogenannten funktionalisierenden Hydrophobierungsmitteln umgesetzt, welche oft auch als Oniumionen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

Die Kationen der Schichtsilikere werden durch organische funktionalisie-ende Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewinschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen funktionalisierenden Molektils oder Polymeren, welches in das Schichtsüber eingebaut werden soll, richten.

Der Austausch der Metallionen oder der Protonen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Anstausch der Metallionen oder Protonen. Die Menge der auszauschbaren Metallionen oder Protonen wird üblicherweise in

PCT/EPUL/USE26

Milliaquivalent (meq) pro I g Geritst- oder Schichtzilikat angegeben und als Ionemaustauscherkapazilät bezeichnet.

Bevorzugt sind Schicht- oder Gertstellikate mit einer Kationenanstauscherkapazität von mindestens 0,5 , vorzugsweise 0,8 bis 1,3 meq/g.

Gerignete organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Antmonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete funktionalisierende Hydrophobierungsmittel seien solche der allgerueinen Formel I und/oder II genæmt:

Wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R1, R2, R3, R4 mabhlingig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe trägt oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen besonders bevorzugt mit einem und mehr N-Atomen.

X für Phosphor oder Stickstoff, ocher Kohluntoff

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z für eine Anion steht.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen, wobei Carboxyl- und Sulforshuregruppen besonders bevorzugt sind. Ehemso sind besonders bevorzugt Sulfochlorid- und Carbonshurechloride.

PCT/EPU1/05926

Geeignete Anionen Z leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei Halogene wie Chlor, Brom, Flour, lod, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat, insbesondere Acetat bevorzugt sind. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte Suspendierungsmittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit Ibis 3 Kohlenstoffatomen. Ist das funktionalisierende Hydrophobierungsmittel nicht wasserlöslich, so wird das Lösungmittel bevorzugt indem es sich löst. Besonders ist dies dann ein aprotisches Lösungsmittel. Weitere Beispiele für Suspendiermittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Suspendierungsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrochobierungsmittel zum Schichtsilikat tritt ein Ionenzustausch ein, wodurch das Schichtsilikat überlicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustausch entstehende Metalisalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann. Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unterseinem Siedepunkt. Bei wällrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und

100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C.
Für Kationen- und Anionenaustauscherpolymer sind Alkylammoniumionen bevorzugt, besonders dann wenn als funktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsäurechlorid oder Sulfonsäurechlorid an demseiben Molekül vorhanden ist. Die

Alkylammoniumionen sind über übliche Methylierungsreagenzien, wie Methyliodid erhältlich. Goeignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsäuren, besonders bevorzugt sind omega-Aminocarbuslifonsäuren und die omega-

Alkylaminosulfonsäuren. Die omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren sind erhältlich mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aus Methylierungsreagenzien wir Methyljodid.

Weitere bevorzugte Ammoniumionen sind Pyridin- und Laurylammoniumionen. Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilkare im allgemeinen einen Schichtebstand von 10 bis 50 Angström, vorzugsweise von 13 bis 40 Angström auf. Das hydrophobierte und funktionalisierte Schichtsilkat wird von Wasser durch Trocknen befreit. Im allgemeinen enthält das so behandelte Schichtsilkat noch einen

WO 02A00773

PCT/EP01/MSkcs

10

Restwassergehalt von 0-5 Gew. % Wasser. Anschließend kann das hydrophobierte Schiehtstütket als Suspension in einem möglichst wasserfreien Suspendiermittel mit den erwähnten Polymenen gernischt werden und zu einer Membran weiterversrbeitet werden.

Eine speziell bevorzugte Funktionalisierung der Gerüst- und/oder Schichtsilikare erfolgt allgemein mit modifizierten Farbstoffen oder deren Vorstufen, besonders mit Triphenylmerkanfarbstoffen. Sie haben die allgemeine Formel:

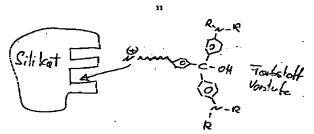
In der vorliegenden Erfindung werden Farbstoffe verwendet, die sich von dem folgendem Grundgerüst ableiten:

Zur Funktionalisierung des Schichtsilikates wird der Farbstoff oder seine reduzierte Verstuße is einem sprektischen Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofinan, DMAc, NMP) zusammen mit dem Sillket ausreichend in einem Gelöß gerührt. Nach en. 24 Stunden ist der Farbstoff bzw. die Vorstufe in die Kavitäten des Schichtsilikates interkaliert. Die Interkalation muß von der Art sein, daß die ionenleitende Gruppe an der Oberfläche des Sillkatpartikels sich befinden.

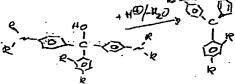
Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch den Vorgung

WO 02/00773

PCT/EPOLNSICS



Das so fanktionalisierte Schichtstillent wird als Zusatz zu der Polymerlösung wie in Annachung DE10074575.7 beschrieben hinzugegeben. Es hat sich als besonders glasstig erwiesen die Vorstufe der Farbssoffe zu verwenden. Erst in der sauren Nachbehandlung werden die eigeratlieben Farbstoffe durch Abspalmug von Wesser gehildet.



Im Felle der Tripbenylmethanfarbstoffe wurde dabei überneschend fiestgestellt, daß eine Protonenleitung, in den darsus hargestellten Membranen unterstützt wird. Ob es sich soget um eine wesserfreie Protonenleitung handelt kann nicht mit ausreichender Sicherheit gesagt werden. Sind die Farbstoffe nicht an das Silkett gebouden, liegen sie also in freier Form in der Menchan vor, so werden sie bereits meh kurzer Zeit mit dem Reaktionswasser in det Resenstoffzelle masgefragen.

Erfindungsgemäß werden die Sulfinatgruppen euthaltenden Polymererischungen aus der oben angeführten Summarrzeidung, besonders bevorzugt die thermopiastischen funktionalisierten Polyment (Ionomene) zu der Suspension der hydrophobierten WO 02460773

PCT/EPu1/use26

12

Schichtsilikate gegeben. Dies kann in bereits gelöster Form erfolgen oder die Polymere werden in der Suspension selbst in Lösung gebracht, Allgemein ist der Anteil der Schichtsilikate zwischen 1 und 70 Gew. %. Besonders zischen 2 und 40 Gew. % und speziell zwischen 5 und 15 Gew. %. Eine weitere Verbesserung gegenfüber der Stammammeldung ist die zusätzliche Einmischung von Zirkonylchlorid (ZrOCl<sub>2</sub>) in die Membranpolymeriösung und in die Kavitäten der Schicht- und/oder Gerfistsilikate. Erfolgt die Nachbehandlung der Membran in Phophorature, so fallt in ammittelbarer Nähe des Silikatkornes in der Membran schwerfösliches Zirkonphosphat aus. Zirkonphosphat zeigt im Betrieb der  ${\bf Brennstoffzelle\ eine\ Eigenprotonealeit Schigkeit.\ Die\ Protonenleit Schigkeit\ funktioniert$ über die Bildung der Hydrogenphosphate als Zwischenschritte und ist Stand der Technik Das gezielte Einbringen in direkter Nähe eines Wasserspeichers (Silikate) ist

### Ausführungsbeispiel zur Membrankerstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO2CVg) und PSUSO2Li (IEC=1,95 meq SO2Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Triphenylmethanfarbstoff funktionalisierter Montmorillonit werden in N-Methylpytrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer o., 10-Dijochutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Dansch wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünfter Film der Polymeriasung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumurockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank enmommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10% iger Salzsiture und dann in vollentsahrtem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysicst/methbehandelt.

WO 02/000 773

PCT/EPVIAISE26

2. Ausführunzsbeisniel Sulfochloriertes PSU UdelФ (IEC-1,2 meq SO2CVg) und PSUSO2Li (IEC=1,95 meq SO2Lifg) und mit a.m-Aminoalkytsulfochlorid behandelter Monmorillonit (mit nach außen zeigender Sulfochlorid-Gruppe) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer o.o-Diiochutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Denach wird die Lösung filtriert und entgast und wie in Beispiel 1 zu einer Membran verarbeiter.

Diese Membran hat nach der Nachbehandlung einen höheren IEC als die Kontrolle ohne das fimicionalisierre Schichtsilikat.

3. Austilinus principiesis
Sulfochlorieries PSU Udel® (IEC=1,8 meg SO2CI/g) und PSUSO2Li (IEC=1,95 meg SO<sub>2</sub>Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Zirkonylchlorid behandelter Montmorillonit werden in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelöst.

Die Auflösung findet in folgender Reihenfolge statt: Zuerst wird Montmorillonit K10 in DMSO suspendiert und mit 10%Gew. Zirkonylchlorid bezogen auf die Gesamtmembranmenge versetzt. Danach werden die anderen Polymerkomponenten hintzugegeben. Danach wird zur Lösung der Vernetzer er, a-Diiodhutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und emgast. Ein dinner Film der Potymericaung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird des Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Phosphorszure von der Glasplatte abgelöst und ca. 10 Stunden in Phosphorszure bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C gelagert und danach gegebenenfalls noch in 10% iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandeit.

WO 02/009?73

PCT/ZPulAIS826

ANSPECCES VOU TEL 1 = 100 245751

- Kovalent vernetztes Folymer oder kovalent vernetzte Folymermembran, bestehend ans einem oder mehreren Folymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=Alkyl, Hydrutyalkyl, Aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metalkationen oder Ammuniumienen);
- Vonanden von Kationenauszauschergruppen; SO<sub>2</sub>M mal/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM
   Solfmatgruppen SO<sub>2</sub>Me

und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein ktienen:

- a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalienen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, woderch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembraa folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hai (F, Cl, Bt, D, CR, Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>: -Arylen: -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Arylen-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>
- b) Vertindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinstgruppen SO<sub>2</sub>Mn zur Reaktion gebrucht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO<sub>2</sub>M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymer/blend/in der Polymer/blend/in der Polymer/blend/in der Polymer/blend/in der Polymer/blend/in Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer
- c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH<sub>1</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die mit SO<sub>2</sub>Me-Gruppen zur Reaktion gebracht wurden waren, wodurch im Polymer/im Polymerbiend/in der Polymermenshräm folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-NR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer
- Kovaleni vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:
- einem Polymer mit wenigstens SO<sub>2</sub>M-Gruppen
- b) einem Polymer mit wenigstens SO:Me-Gruppen
- Kovaleus vernetzier Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen I bis 2, dadurch gekrentzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält: SO<sub>2</sub>M-Gruppen und SO<sub>2</sub>Mo-Gruppen.
- Kovalent vernetzer Polymerbierd oder Polymerbierdenstrat nach den Ansgetichen 1
  bis 3. dadurch gekennzeichnet, daß das die funktionellen Grappes tragende Grundpolymer

WO 02/098773

PCT/LPol/0580

- oder die die fimitionellen Gruppen tragenden Grundpolymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyetherteithersulfone, Polyphenylensther, Polyphenylensther, Polyphenylensulfde oder Copolymere sind, die mindestens eine dieser Komponenten enthalten.
- Kovalent und ionisch vernerzer Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundpolymere folgende Polymere bevorzugt sind: Polymelfone, Polyphenylenether oder andere hithiierbare Polymere.
- Kovalent versetzier Polymerblend oder Polymerblendmembran mech den Ansprüchen 1 bis 5. dadurch geleunzeichnet, daß als Vemenzer bevorzugt werden: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-Hal oder Hal-CH<sub>2</sub>-Phenylen-CH<sub>2</sub>-Hal (x=3-12, Hal=F, Cl, Br, I).
- 7. Kovalent vernetzier Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die SO<sub>3</sub>M- und/oder POIM-; und/oder COM-Gruppen des Polymers/der Polymer(blend/membran dorch folgende Nachbehandlung/en) zu dem jewelligen Kationenuntanschergruppen SO3Me und/oder PO3Me2 und/oder COOMe (Mew-H. Li., Na. K. Cs oder andere Metallkationen oder Ammortismionen) bydrotysiert werden:
- a) in ! bis 50 Gew%iger wässriger Lange bei T=RT-95°C
- b) in vollenssätzem Wasser bei T=RT-95°C
- in I bis 50 Gew Riger wässriger Mineralstone bei T=RT-95°C
- in vollensahrem Wasser bei T-RT-95°C

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

8. Verfahren zur Herstellung von hovalent vernetzten Polymeren, Polymerblends oder Polymer(blend)membranen nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymer gleichnetlig oder nachteinander in einem dipolat-aprotischen Lösungsmittel, das ausgewählt ist aus N.N-Dimethyltormamid (DMF), N.N-Dimethylateitamid (DMAc), N-Methyltyprollidinon (RMP), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfolan, aufgelöst werden, danach der Vernetzer meggeben wird, danach der Vernetzer durch Röhren in der polymerlösung homogen verteilt wird, danach die Polymerlösung filmert wird, danach die Polymerlösung entgatt wird, danach die Polymerlösung als dinner Film auf einer Unterlage (Glasphus, Metallphate, Gewebe, Viles etc.) gestpreitet wird, danach das Lösungsmittel durch Ethizen auf 80 bis 130°C und/oder durch Anlegen von Unterdruck oder im Umhaftmockner entfent wird, danach der Polymerliku gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerliku gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerliku gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerliku gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerliku gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerliku gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerliku gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird.

#### WO 02000773

PCT/EPULTERS

- 16 a) in 1 his 50 Gew Riger wässtiger Lange bei T=RT bis 95°C

  - b) in vollentrahrim Wasser bei T-RT big 95°C
    c) in 1 bis 50 Gew?kiger wässtiger Mineralsäure bei T-RT bis 95°C
  - in vollenssalatern Waster bei T=RT bis 95°C
- Dahei kann ggf. einer oder mehren der Nachbehandlungsschritte ausgelessen werden.
  - 9. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 zur Gewinnung von Energie auf elektro-chemischem Weg.
- Verwendung der Membranen nach den Ansprächen 1-8 als Bestandteil von Membrandsteffizellen (H2- oder Direktmethanol-Branastoffizellen) bei Temperaturen von 0 bis 180°C.
  - 11. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in elektrochemischen Zellen.
  - 12. Verwendung der Membranen sach mich den Ansprüchen 1-8 in sekunidhen Bamerien
  - 13. Vorwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Elektrolysezeilen.
  - 14. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Membrannemprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und

WO 82/000773

PCT/IP01/05826

ANSPRÜCHE

TEL 2 V04

Kovalent vernetzter Koruposit oder kovalent vernetzte Koruposit-Polymermen bestehend aus einem oder mehreren Polymeren und Gerüst- und/oder Schichssilikaten. Die Gertist- und/oder Schichtsilikane können sowohl funktionaliziert, als auch nicht funktionalisen vorliegen.

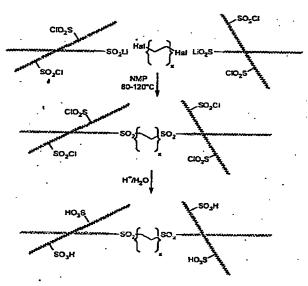
Die Polymere sind gekennzeichnet, dadurch daß sie die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M-Had (F. Cl. Br, I), OR, NR<sub>3</sub>; R-Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Mo-H. Ll. Na, K, Cs oder andere Metallicationen oder Ammoniumionen):

- Vorstufen von Kationenaustauschergruppen: SO<sub>2</sub>M und/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me
- b)

und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:

- a) di- tri- oder oligofinktinnellen Halogenalkmen oder Halogenammaten, die mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymen/im Polymerblend/in der Polymermemben folgende Vernetzungsbrücken workanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hat (F, Cl, Br, 1), OR, Y=(CH2); -Arylen; -(CH2); Arylen; CH<sub>2</sub>-Asylen-CH<sub>2</sub>, x=3-12): Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder
- b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH<sub>2)</sub>, NNR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinssgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Rezktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO<sub>2</sub>M-Gruppen, wodurch im Polymerfim Polymerblendfin der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken worhenden sind; Polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>),-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder
- c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NHR, die mit SO<sub>2</sub>Me-Gruppen zur Resksion gebracht worden waren, wodusch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Verretnungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO; NR-(CH2)-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer
- Kovalem vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Ansmuch L. dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zustminnigesetzt ist:
- a) einem Polymer mit wenigstens SO<sub>2</sub>M-Gruppen
- cinem Polymer mit wenigstens SO2Me-Gruppen
- Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nech den Ansprüchen 1 bis 2, dachurch gekermzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthilt: SO<sub>2</sub>M-Gruppen und SO<sub>2</sub>Me-Gruppen.

WO 02000773 PCT/EF01/6583



Abh. 1: Kovalenne Vernetzung eines Polymersulfinzt-Polymersulfochlorid-Blends mit einem α.co-Dibalogensikan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsture-Blend

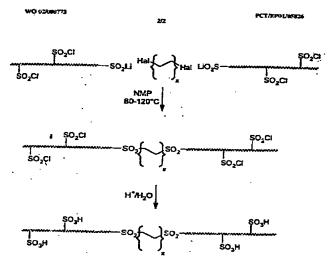


Abb. 2: Kovalenie Vernetzung eines Polymers, das Sulfirat- und Sulfochlorid-Gruppen eurhält, mit einem o.co-Dihalogenalican, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzen Polymersulfonsäuro-Jonomeren

## 【国際調査報告】

	□ FINATIONAL SEARCH	REPORT		
			PCT/EP 01	/05826
THE T	CG815/22 K01MB/10 H01M2/	16 B01071	06 H019	1/12
		001072		147 46
	e Maradaga Palant Condition (PC) or a both spinner cape	COMP - PC		
B. 744.05	SEASON STATES OF THE PROPERTY			
IPC 7	CCSS BOID HOLK HOLE			•
	ternal, MPI Data, PAJ	man aid. where preside		
	GATTS CONSIDERED TO BE SELLEVANT			
-	Challes of Street, with Palentine, where appropriate, of the	سينسده اجبط		-
¥	MO 99 28292 A (ARMAND MICHEL ; UI MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); C: YYES () 10 June 1999 (1999-06-10 Claims 1-66	HOQUETTE		1
X	MO 00 15691 A (CHARROCK PETER ; LTD (98); MILSON BRIAN (88); KEP 23 March 2000 (2000-03-23) claims 1-35	PICTREX NFG MISH D)		1
A	US 5 429 759 A (AMERIEU XAVIER 4 July 1995 (1995-07-04) claims 1-12	ET AL)		1-28
<u> </u>	The state of the state of the C	1		h
	واستعداد المعالية والمعالية والمعالي	T 100		هند وی سیاد
~=	it children the general man of the sat very his sail and in on it prompter minorary	T 12 (12 (12 (12 (12 (12 (12 (12 (12 (12		
		7 monto, 100		tros montes
===	o chiad anny district design, ao painsiry ale paging ag a chiad in common the pagintalese about all mandaur ar albert spontaneous and pagintalese	رواندوس کا دورون کی در استان کی در استا مرکز در استان کا در استان کی در استان		
7 ===	of mining to an and depleton, and, architecture or the control of	"T" CROSTONE of publication of the company of the c		
	ا بدو جو پیک استوسان با در داواندگار ا انجوان دور پارس داد در دارد در د	* annual		
	March 2002	21/03/20		
N	along adjustment the High	Administra		
	Property Patent (Dran, P.S. Edity Polyspaper 2 85, + 2262 FV Planes 75, +33-749 206-2019, Dr. 51 491 490 66, Fac 4-31-70 249-3016	Batt1st1	g, R	

	-	-	-	ļ		01/05826
Pennel absument chad in season report		Publication main		Powers tomby more justicely		Potatratea
WO 9928292	A	10-06-1999	EP	096818		V5-01-2000
			JP OH	992829 200250067		10-06-1999 08-01-200
			US.	200200963	5 Å1	24-01-200
			¥0	994002	5 A1	12-08-1999
			EP JP	697185 200152750		19-01-2000 25-12-2001
HO 0015691	A	23-03-2000	ΑU	575099		03-94-2000
			EP HQ	111230 001569		04-07-2001 23-03-2000
US 5429759	Ā	94-07-1995	FR	269513	1 A1	C4-C3-1994
			AT CA	15693 210523	7 T	15-08-1997 02-03-1994
			DE	6931305	3 D1	15-09-1997
			ĐΕ	6931306	3 TŽ	11-12-1997
			EP ES	059101- 210516-		05-04-1994 15-10-1997
			JF	619601		15-07-1994
·						

INTERNATION/ TR RECHERCHEMBER	1CHT	
	<b>b</b>	All-renders
IPX 7 L36.55/22 H018a/10 H0182/	PCT/EP	11/05826
IPX 7 C3635/22 H01M8/10 H01M2/	16 BD1D71/C5 HD:	IB1/12
Street der Franklissenier Pater (tilmerteinet (FFR) geber auch der regisjonens a	marketon and Gar PM	
A. PRODUCTURE OCCUPY OF THE PRODUCTURE OF THE PR		
IPK 7 C98J E01D H01A H018		
Performance with any temperature greatest Very Section (1997)		
Maderna de Aspertamento Anchesco serminale collinguis Dalantero		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ	bearing an improve and high relations	
and there is and part, but		
C. ALS WESTERN AND ADDRESS UNTERLAGEN		
Continues, Springers of the Amagement State Springers with Wife		
		Britz America Ita
I NO 99 28292 A (ARMAND MICHEL :UM	IV	1
MONTREAL (CA): ACEP INC (CA): CH	DOUETTE	,
YVES () 10. Junt 1999 (1999-06-1 Ansprüche 1-66	<b>5</b> )	1
l.   —		i
MO 00 15691 A (CHARMOCK PETER :V LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KEN	ICTREX MFG	1
1 23. [3rz 2000 (2000-03-23)	nusa e,	ł
Ansprüche 1-35		i
A US 5 429 759 A (AMORIEU XAVIER	ET AL)	1-25
4. Juli 1995 (1995-07-04) Ansprüche 1-12		1
wispracise 1-12		1
		1
		1
Land to the state of the state	X >~~~~	
bereite Lagran ist oppgrante to the property :	T 3-20-14 HORSEN THE R. S. S. S. S.	The same of the sa
AND REAL PROPERTY OF THE PARTY	Tr. Spitters in Office Person, der man der dier dem Provincemann verfohrens Ammening auch belieben, medern an Erfonberg augmenhagemeine Pringer Takenberg augmenn ge-	
T de les l'administrations des présentants années part des processes de la live de la company de la live de la company de la live de la company de la compan	Tables represent at	·
A branch at Market and the transfer the party of the part		
AND THE REAL PROPERTY OF THE PERSON NAMED IN COLUMN 24 AND THE PERSON NAME	The state of the s	
The formal state of the state o	Vertiller branger placer Campula o	THE RESIDENCE PROPERTY OF THE PARTY OF THE P
den Australia Provincia in reprincia replace of	T tentered or their parties	Parameter or
Labora dan Alexandra (ar discontinuado Pierrapado	Almostation and recognition to	
13. Ašrz 2002	21/03/2002	
Name and Princerate by Stylestown Participations of the Stylestown 2	Arrestative Security	
Surgeologica Priminaria, P. St. 1977 Paparitago 2 Ri. — 2740 1-17 Paparita Yes (+21-72) 200-2004, To. 31 607 econis. Par (+21-72) 200-2004	Printerio H	J
Part (AST-75) AND STORE OF THE	Battistig, N	

z

		CHERCHENBERS		-	==	
			_		PCT/EP	01/05826
in Aechermentest geGrites Peterscolutes		Cabus day Verdibrakorang		Micphocust) de Processoria		Common or Verbillembrang
WD 9928292	A	10-06-1999	EΡ	C96818	IA I	D5-01-2000
			KO	992829	2 A1	10-06-1999
			ᆙ	200250067		08-01-2002
			70	200200963 994002	S AL	24-01-2002 12-08-1999
			ĒP	097185		19-01-2000
·			JP	200152750	5 T	25-12-2001
WO 0015691	A	Z3-03-Z000	AU	575099	9 A	03-04-2000
			EP NO	111230 001569		04-07-2001
US 5429759						23-03-2000
n2 245A\2A	A	04-07-1995	FR AT	269513 15693	i Al	04-03-1994
			ĈÁ	210523	í å,	15-08-1997 02-03-1994
			DE	6931306	9 61	18-09-1997
			ĐĒ	6931306	12	11-12-1997
			EP	0591014	I AZ	06-04-1994
			£S	2105164		16-10-1997
			JP	6196010	3 A	15-07-1994
						·

フロ	ン	トペー	ジの	続き
----	---	-----	----	----

_	_				
(51) Int. Cl. 7		FI			=
B01D	61/42	B01D	61/42		テーマコード (参考)
B01D		B01D			5 H O 2 9
B01D	71/66	B01D			
. B01D	71/68	B01D	-	•	
C081	5/18	C08J		CEZ	,
COSL	87/00	COSL		CLZ	•
C 2 5 B	13/08	C25B		301	
H01M	8/02	HOIM	8/02	P	
H01M	10/40	•	10/40	В	

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within	this document are accurate	representations	of the original
documents submitted by	the applicant.		_

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

. A

□ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
EADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.